

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

CENTRO POLITÉCNICO SUPERIOR



INGENIERÍA QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TECNOLOGÍAS DEL
MEDIO AMBIENTE

INTERACCIÓN DE DISTINTOS TIPOS DE HOLLÍN CON CO₂

PROYECTO FIN DE CARRERA

Fabiola Monge Zarazaga

Directoras: María Abián Vicén

Cristina Arnal Forcada

Ponente: Dr. M^a Ujué Alzueta Anía

Junio 2010

*A mi familia
y a Guillermo.*

Agradecimientos

En primer lugar me gustaría agradecer a Dr. M^a Ujué Alzueta Anía su interés y dedicación durante la realización de este proyecto. A María Abián y Cristina Arnal por su apoyo permanente, su tiempo, su ayuda y la confianza que han depositado en mí. Al resto de personal del Grupo de Procesos Termoquímicos y al personal de laboratorio por su disposición en todo momento. A mis compañeros de laboratorio, becarios y *proyectistas*, por las buenas horas y las risas.

A todos aquellos que me han acompañado a lo largo de la carrera y sin quienes no hubiera llegado hasta aquí.

INTERACCIÓN DE DISTINTOS TIPOS DE HOLLÍN CON CO₂

RESUMEN

El objetivo de este proyecto es el estudio de la reactividad de distintos tipos de hollín con CO₂. Para ello, en primer lugar, se ha realizado un estudio bibliográfico sobre la reactividad de diferentes materiales carbonosos con dióxido de carbono y la reactividad del hollín con distintos gases.

En el laboratorio se han formado dos tipos de hollines a partir de la pirólisis de etileno en atmósfera de nitrógeno y en atmósfera de dióxido de carbono respectivamente, y se han comparado sus características y reactividad con las de un hollín comercial, el Printex-U.

Una vez formados los hollines, éstos se han purificado y caracterizado por medio de diversas técnicas: análisis elemental, análisis de la superficie específica BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) con N₂ a 77 K, SEM (Microscopía electrónica de barrido), TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión), y espectroscopía RAMAN.

Los tres tipos de hollín se han sometido a experimentos de reactividad con CO₂ bajo distintas condiciones. Por un lado se han llevado a cabo experimentos con distintas concentraciones de entrada de CO₂ en el reactor (0 %, 25 %, 50 %, 75 % y 100 %) a la temperatura de formación de los hollines (1000°C en el caso del Printex-U y 1100°C para los hollines formados en el laboratorio). Por otro lado, se han realizado experimentos con una concentración fija de CO₂ del 75 % a la entrada del reactor y diferentes temperaturas operando en el intervalo de 1000°C a 1200°C.

Durante la realización de los experimentos se han tomado datos de la concentración de CO a la salida del reactor y utilizando el Modelo de Núcleo Decreciente con control de la reacción química para reacciones sólido-gas se han obtenido los órdenes de reacción y la energía de activación para cada tipo de hollín.

Tras este estudio se ha llegado a la conclusión de que el hollín más reactivo es el Printex-U y de que el tipo de atmósfera en la que el hollín se forma influye en su reactividad con CO₂. También se ha observado un aumento de la reactividad con la temperatura y con la concentración de CO₂ a la entrada del reactor.

INTERACCIÓN DE DISTINTOS TIPOS DE HOLLÍN CON CO₂

ÍNDICE

MEMORIA DEL PROYECTO

1

1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. Motivación del proyecto	3
1.2. Objetivos y alcance del proyecto	3
1.3. Descripción de la memoria	4
2. ANTECEDENTES	7
2.1. Formación de hollín	7
2.2. Interacción de CO ₂ con materia carbonosa	8
2.3. Interacción de CO ₂ con hollín	9
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	11
3.1. Formación de hollín	11
3.1.1. Descripción de un experimento	12
3.2. Acondicionamiento muestras de hollín	13
3.2.1. Descripción de la instalación experimental	13
3.2.2. Descripción de un experimento	14
3.3. Interacción de hollín con CO ₂	15
3.3.1. Descripción de la instalación	15
3.3.2. Descripción de un experimento.	16
4. CARACTERIZACIÓN DEL HOLLÍN	19
4.1. Análisis elemental	19
4.2. Análisis de superficie específica BET con N ₂ a 77 K	19
4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	20
4.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	20
4.5. Espectroscopía Raman	21
5. REACTIVIDAD DEL HOLLÍN	23
5.1. Velocidad de formación	23

5.2. Modelo de reacción sólido-gas	23
5.3. Resultados de la interacción de CO ₂ con Printex-U	25
5.3.1. Determinación del orden de reacción	25
5.3.2. Determinación de la energía de activación.....	29
5.4. Resultados de la interacción de CO ₂ con hollín formado en atmósfera de nitrógeno	32
5.4.1. Determinación del orden de reacción	32
5.4.2. Determinación de la energía de activación.....	36
5.5. Resultados de la interacción de CO ₂ con hollín formado en atmósfera de CO ₂	38
5.5.1. Determinación del orden de reacción	39
5.5.2. Determinación de la energía de activación.....	42
6. COMPARACIÓN DE LA REACTIVIDAD DE LOS TRES TIPOS DE HOLLÍN	45
7. CONCLUSIONES	47
8. LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN FUTURAS	49
9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51
ANEXOS	55
Anexo A. REACTIVIDAD DEL HOLLÍN	57
A.1. Interacción del hollín con oxígeno.....	57
A.2. Interacción de hollín con monóxido de nitrógeno	57
Anexo B. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	59
B.1. Formación de hollín	59
B.2. Purificado y reactividad del hollín	64
Anexo C. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DEL HOLLÍN	71
C.1. Análisis elemental	71
C.2. Análisis de la superficie específica BET con n ₂ a 77K.....	71
C.3. Microscopía electrónica	72

C.4. Espectroscopía RAMAN	73
<i>Anexo D. MODELO DE NÚCLEO DECRECIENTE</i>	75

ÍNDICE DE FIGURAS

MEMORIA

<i>Figura 1. Esquema de formación de partículas de hollín [9]</i>	8
<i>Figura 2. Esquema de la instalación de formación de hollín</i>	11
<i>Figura 3. Esquema de la instalación de acondicionamiento de hollín</i>	13
<i>Figura 4. Esquema de la instalación de interacción de hollín con CO₂</i>	15
<i>Figura 5. Imágenes de SEM</i>	20
<i>Figura 6. Imágenes de TEM</i>	21
<i>Figura 7. Velocidad de consumo de carbono en función del peso del carbono en el lecho para distintas concentraciones de CO₂. Hollín Printex-U</i>	26
<i>Figura 8. Conversión del carbono en función del tiempo para distintas concentraciones de CO₂. Hollín Printex-U</i>	26
<i>Figura 9. $(-dW_c/dt) \cdot (1/W_c^{2/3})$ vs. W_c para distintas concentraciones de CO₂. Hollín Printex-U</i>	27
<i>Figura 10. Representación de $1-(1-X_c)^{(1/3)}$ frente al tiempo para distintas concentraciones de CO₂. Hollín Printex-U</i>	27
<i>Figura 11. Evolución del tiempo para alcanzar la conversión completa (τ) en función de la concentración de CO₂ introducida al reactor. Hollín Printex-U</i>	28
<i>Figura 12. $\log(1/\tau)$ frente $\log[CO_2]$ para obtener el orden de reacción. Hollín Printex-U</i>	29
<i>Figura 13. Determinación de la constante cinética estimada de la reacción de CO₂ con Printex-U a 1000°C</i>	29
<i>Figura 14. Velocidad de consumo de carbono en función del peso del carbono en el lecho para distintas temperaturas de reacción. Hollín Printex-U</i>	30
<i>Figura 15. Conversión de carbono a lo largo del tiempo para distintas temperaturas de reacción. Hollín Printex-U</i>	30
<i>Figura 16. $(-dW_c/dt) \cdot (1/W_c^{2/3})$ vs. W_c para distintas temperaturas. Hollín Printex-U</i>	30
<i>Figura 17. Representación de $1-(1-X_c)^{(1/3)}$ frente al tiempo para distintas temperaturas. Hollín Printex-U</i>	31
<i>Figura 18. $\ln(bk/p_c R_0)$ frente a $1000/T$ para hallar la energía de activación. Hollín Printex-U</i>	32

<i>Figura 19. Velocidad de consumo de carbono en función del peso del carbono en el lecho para distintas concentraciones de CO₂. Hollín atmósfera de N₂</i>	33
<i>Figura 20. Conversión del carbono en función del tiempo para distintas concentraciones de CO₂. Hollín atmósfera N₂</i>	33
<i>Figura 21. $(-dW_c/dt) \cdot (1/W_c^{2/3})$ vs. W_c para distintas concentraciones de CO₂. Hollín atmósfera N₂</i>	33
<i>Figura 22. Representación de $1-(1-X_c)^{(1/3)}$ frente al tiempo para distintas concentraciones de CO₂. Hollín atmósfera N₂</i>	34
<i>Figura 23. $\log(1/\tau)$ frente $\log[CO_2]$ para obtener el orden de reacción. Hollín atmósfera N₂</i>	35
<i>Figura 24. Determinación de la constante cinética estimada de la reacción de CO₂ con hollín formado en atmósfera de N₂ a 1100°C</i>	35
<i>Figura 25. Velocidad de consumo de carbono en función del peso del carbono en el lecho para distintas temperaturas de reacción. Hollín atmósfera N₂</i>	36
<i>Figura 26. Conversión de carbono a lo largo del tiempo para distintas temperaturas de reacción. Hollín atmósfera de N₂</i>	36
<i>Figura 27. $(-dW_c/dt) \cdot (1/W_c^{2/3})$ vs. W_c para distintas temperaturas. Hollín atmósfera de N₂</i>	37
<i>Figura 28. Representación de $1-(1-X_c)^{(1/3)}$ frente al tiempo para distintas temperaturas. Hollín atmósfera de N₂</i>	37
<i>Figura 29. $\ln(bk/p_c R_0)$ frente a $1000/T$ para hallar la energía de activación. Hollín atmósfera N₂</i>	38
<i>Figura 30. Velocidad de consumo de carbono en función del peso del carbono en el lecho para distintas concentraciones de CO₂. Hollín atmósfera de CO₂</i>	39
<i>Figura 31. Conversión del carbono en función del tiempo para distintas concentraciones de CO₂. Hollín atmósfera CO₂</i>	39
<i>Figura 32. $(-dW_c/dt) \cdot (1/W_c^{2/3})$ vs. W_c para distintas concentraciones de CO₂. Hollín atmósfera CO₂</i>	40
<i>Figura 33. Representación de $1-(1-X_c)^{(1/3)}$ frente al tiempo para distintas concentraciones de CO₂. Hollín atmósfera CO₂</i>	40
<i>Figura 34. $\log(1/\tau)$ frente $\log[CO_2]$ para obtener el orden de reacción. Hollín atmósfera CO₂</i>	41
<i>Figura 35. Determinación de la constante cinética de la reacción de CO₂ con hollín formado en atmósfera de CO₂ a 1100°C</i>	42
<i>Figura 36. Velocidad de consumo de carbono en función del peso del carbono en el lecho para distintas temperaturas de reacción. Hollín atmósfera CO₂</i>	42

<i>Figura 37. Conversión de carbono a lo largo del tiempo para distintas temperaturas de reacción. Hollín atmósfera de CO₂</i>	43
<i>Figura 38. $(-dW_c/dt) \cdot (1/W_c^{2/3})$ vs. W_c para distintas temperaturas. Hollín atmósfera de CO₂</i>	43
<i>Figura 39. Representación de $1-(1-X_c)^{(1/3)}$ frente al tiempo para distintas temperaturas. Hollín atmósfera de CO₂</i>	43
<i>Figura 40. $\ln(bk/\rho_c R_0)$ frente a $1000/T$ para hallar la energía de activación. Hollín atmósfera CO₂</i>	44
<i>Figura 41. Comparación de la evolución del $\ln(bk/\rho_c R_0)$ con $1000/T$ para los distintos tipos de hollín</i>	46
<i>Figura B.1. Medidor de flujo másico</i>	59
<i>Figura B.2. Interfaz del programa de regulación de caudales</i>	60
<i>Figura B.3. Burbujímetro</i>	60
<i>Figura B.4. Horno para formación de hollín</i>	61
<i>Figura B.5. Módulo de control horno formación</i>	61
<i>Figura B.6. Reactor de formación de hollín</i>	62
<i>Figura B.7. Cabeza del reactor de formación</i>	62
<i>Figura B.8. Sonda del reactor de formación</i>	62
<i>Figura B.9. Sistema de recogida de hollín</i>	64
<i>Figura B.10. Horno ST-16</i>	65
<i>Figura B.11. Controlador del horno ST-16</i>	66
<i>Figura B.12. Esquema del reactor</i>	67
<i>Figura B.13. Cabeza del reactor</i>	67
<i>Figura B.14. Cabeza y cuerpo del reactor</i>	68
<i>Figura B.15. Analizador CO/CO₂</i>	68
<i>Figura B.16. Pantalla de recogida de datos del módulo Uras 14</i>	69
<i>Figura D.1. Esquema del modelo de núcleo sin reaccionar para partículas de tamaño decreciente [21]</i>	75

ÍNDICE DE TABLAS

MEMORIA

<i>Tabla 1. Experimentos de formación de hollín</i>	<i>12</i>
<i>Tabla 2. Experimentos de reactividad de hollín</i>	<i>16</i>
<i>Tabla 3. Análisis elemental</i>	<i>19</i>
<i>Tabla 4. Superficie específica</i>	<i>20</i>
<i>Tabla 5. Diámetro de partícula</i>	<i>21</i>
<i>Tabla 6. Resultados espectroscopía RAMAN</i>	<i>21</i>
<i>Tabla 7. Evolución de τ en función de la concentración de CO₂. Hollín Printex-U</i>	<i>28</i>
<i>Tabla 8. Evolución de τ en función de la temperatura. Hollín Printex-U</i>	<i>31</i>
<i>Tabla 9. Evolución de τ en función de la concentración de CO₂. Hollín atmósfera N₂</i>	<i>34</i>
<i>Tabla 10. Evolución de τ en función de la temperatura. Hollín Printex-U</i>	<i>38</i>
<i>Tabla 11. Evolución de τ en función de la concentración de CO₂. Hollín atmósfera CO₂</i>	<i>41</i>
<i>Tabla 12. Evolución de τ en función de la temperatura. Hollín atmósfera CO₂</i>	<i>44</i>
<i>Tabla 13. τ para cada experimento</i>	<i>45</i>
<i>Tabla 14. Resultados del orden de reacción y energía de activación de los distintos tipos de hollín</i>	<i>46</i>

ANEXOS

<i>Tabla B.1. Características técnicas del analizador de CO/CO₂</i>	<i>69</i>
--	-----------

MEMORIA DEL PROYECTO

1. INTRODUCCIÓN

1.1. MOTIVACIÓN DEL PROYECTO

La realización de este Proyecto Fin de Carrera se encuadra en la investigación llevada a cabo en el Grupo de Procesos Termoquímicos, perteneciente al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A).

En dicho grupo, se estudian los procesos de oxidación, mediante distintas líneas de investigación. Dentro de estas líneas de trabajo, el presente Proyecto Fin de Carrera se centra en el estudio de la reactividad de distintos tipos de hollín en atmósfera de CO_2 .

En los procesos de oxidación, se obtiene a la salida de la caldera una corriente de CO_2 prácticamente pura, por lo que con este estudio se pretende conocer en qué medida el CO_2 presente en la cámara de oxidación puede interactuar con el hollín, (*soot*), dando lugar a su reducción en la misma.

La reactividad del hollín con dióxido de carbono no ha sido estudiada hasta la fecha dentro del Grupo, y no se tiene constancia de que se haya realizado fuera de él por lo que en este proyecto se realiza un análisis introductorio a su reactividad.

1.2. OBJETIVOS Y ALCANCE DEL PROYECTO

El objetivo principal del proyecto es estudiar la interacción de CO_2 con distintos tipos de hollín.

Para ello se dispone de un hollín comercial, el Printex-U, utilizado como modelo de hollín de diésel por distintos investigadores [1], [2]. Por otro lado, se realizan estudios con hollín formado en el propio laboratorio a partir de la pirólisis de etileno con la finalidad de determinar la influencia de las condiciones de formación de hollín en la reactividad de éste. Este hollín ha sido formado tanto en atmósfera de nitrógeno como en atmósfera de dióxido de carbono. Mediante la caracterización de los tres tipos de hollín se busca explicación a los resultados obtenidos en los experimentos de interacción de hollín con CO_2 a distintas concentraciones y distintas temperaturas.

El alcance del proyecto será:

- Realización de experimentos de formación de hollín mediante la pirólisis de etileno en distintas atmósferas de reacción (nitrógeno y dióxido de carbono).
- Acondicionamiento de las muestras de hollín necesarias para realización de estudios posteriores.
- Caracterización del hollín formado a partir de la pirólisis de etileno en atmósfera de CO₂ para su comparación con los otros tipos de hollín ya caracterizados.
- Realización de distintos experimentos de interacción de hollín con CO₂ para los distintos tipos de hollines. Estos experimentos se llevan a cabo a la temperatura de formación del hollín y diferentes concentraciones de CO₂ (0 %, 25 %, 50 %, 75 %, 100 %), y en una segunda tanda a una concentración constante de CO₂ del 75 %, y distintas temperaturas superiores a la temperatura de formación de los distintos hollines.
- Comprobación de que los resultados experimentales pueden ser descritos con el Modelo de Núcleo Decreciente para reacciones sólido-gas y, en su caso, obtención del orden de reacción y energía de activación para cada uno de los tipos de hollines.
- Análisis de los resultados obtenidos.

1.3. DESCRIPCIÓN DE LA MEMORIA

En esta memoria se pretende exponer de forma concisa el trabajo desarrollado y las conclusiones alcanzadas en cada uno de los capítulos en los que se divide este proyecto.

La memoria se encuentra dividida en cinco capítulos. El primero de ellos, **Capítulo 1**, justifica la necesidad de la realización del presente proyecto y define los objetivos y el alcance del mismo.

El segundo, **Capítulo 2**, expone los antecedentes a partir de los cuales se ha obtenido la información necesaria para el desarrollo del proyecto. Describe el proceso de formación de hollín así como las distintas reacciones entre material carbonoso y CO₂.

El **Capítulo 3**, describe las instalaciones experimentales empleadas en el desarrollo del proyecto y los distintos experimentos que se han llevado a cabo, tanto de formación de hollín como de acondicionamiento de las muestras y reactividad.

La caracterización de los distintos hollines por diferentes métodos.

En el quinto capítulo, **Capítulo 5**, se recogen los resultados obtenidos en los estudios de reactividad de CO₂ con los distintos tipos de hollín así como los parámetros calculados (orden de reacción y energía de activación).

El sexto capítulo, **Capítulo 6**, muestra la comparación de los resultados obtenidos para cada tipo de hollín.

Finalmente, los **Capítulos 7 y 8**, se presentan las conclusiones del proyecto y las futuras líneas de investigación.

La bibliografía utilizada en el proyecto se muestra en el **Capítulo 9**.

Además del documento principal, a continuación del último capítulo, se incluyen varios anexos en los que se recogen ampliaciones sobre la reactividad del hollín (**Anexo A**), descripción detallada de las instalaciones empleadas (**Anexo B**), fundamentos de las técnicas de caracterización (**Anexo C**) y el modelo cinético empleado en la reactividad (**Anexo A**).

2. ANTECEDENTES

2.1. FORMACIÓN DE HOLLÍN

Hollín es el nombre que se da a las partículas finas formadas por átomos de carbono durante la pirólisis de materiales carbonosos en condiciones de alta temperatura y zonas ricas en combustible [3].

Esta materia particulada es un producto indeseable en la combustión, ya que lleva acarreados problemas medioambientales debido a que los centros activos del hollín favorecen reacciones como la formación de ozono a partir de HNO_3 y NO_2 a nivel troposférico o la descomposición del ozono estratosférico [4]. Otro tipo de problemas generados por el hollín son los relacionados con la salud humana, ya que diferentes hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) que se pueden encontrar adsorbidos en su superficie han sido catalogados como mutagénicos o cancerígenos. Las partículas de hollín que mayoritariamente provienen de los motores diésel de los coches, pueden transportar en su superficie alérgenos como el polen, lo que facilita su llegada hasta los pulmones, incrementando el riesgo de sufrir alergias [5].

El hollín también es problemático para el funcionamiento de los sistemas en los que se genera. Estas partículas tienden a acumularse en los aceites, disminuyendo su poder de lubricación, y, debido a su dureza son abrasivos, por lo que desgastan las tuberías y los equipos por los que pasan. Una de las ventajas de este material es la mejora en la distribución de temperaturas en el interior de la cámara de combustión [6].

El mecanismo de formación de hollín no se encuentra claramente definido en la bibliografía ya que implica muchos pasos tanto químicos como físicos.

Se cree que tanto el acetileno como el etileno son unos de los principales precursores de la formación de hollín. En el presente trabajo se obtiene hollín a partir de la pirólisis de etileno, que tienen como producto intermedio el acetileno, lo que posibilita la formación de hollín [7].

Uno de los mecanismos más aceptados para la formación de hollín es el propuesto por *Frenklach y Wang* en 1994 [8], conocido como mecanismo HACA (*H-abstraction-C₂H₂-addition*). Según este modelo, los PAH se forman a partir de hidrocarburos de cadena corta,

como el C_2H_2 que reaccionan con radicales H y OH. Una vez formados, estos PAHs sufren un proceso físico de coagulación por el cual se crean los núcleos del hollín [9]. Un esquema de este proceso se puede ver en la Figura 1.

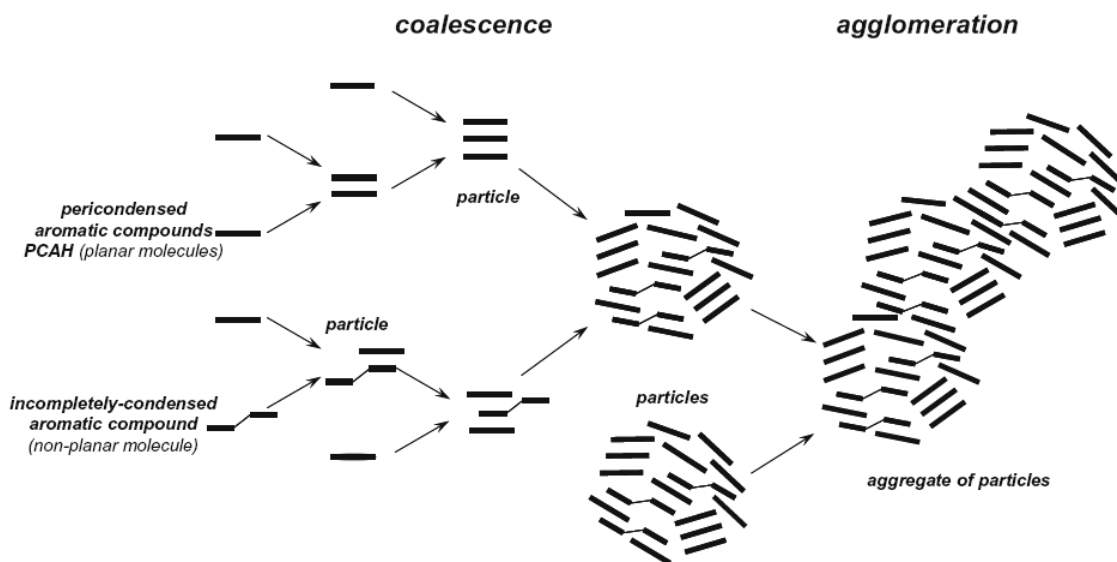


Figura 1. Esquema de formación de partículas de hollín [9]

2.2. INTERACCIÓN DE CO_2 CON MATERIA CARBONOSA

El CO_2 se utiliza en la actualidad en algunos procesos de gasificación como medio gasificante de la materia carbonosa. El material principal empleado para la gasificación es el carbón, aunque también se gasifican otros materiales como cartón y papel [10], orujillo [11], o char [12], [13].

El proceso de gasificación del material carbonoso se puede llevar a cabo tanto en reactores de lecho fluidizado como en reactores de lecho fijo, y la concentración de CO_2 empleada varía entre el 20 % y el 100 %. Las temperaturas empleadas rondan los $1000^\circ C$, aunque hay estudios con mayores valores que tienen por objeto estudiar la influencia de la temperatura [14].

La principal diferencia entre los materiales carbonosos empleados en gasificación y el hollín radica en su composición. El hollín está compuesto por carbono prácticamente puro una vez desorbidos los compuestos aromáticos, mientras que el resto de materiales contienen porcentajes de elementos metálicos. Estos elementos tienen un efecto catalítico que hace que al aumentar la temperatura el mecanismo de la reacción varíe [15].

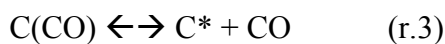
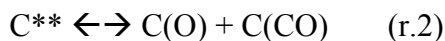
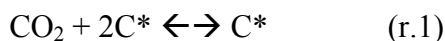
Para realizar el estudio de la reacción, se pueden utilizar varios modelos, [16]. Entre ellos el Modelo de Núcleo Decreciente, utilizado en el presente trabajo, el RCM (*Random Capillary Model*) o el RPM (*Random Pore Model*).

2.3. INTERACCIÓN DE CO₂ CON HOLLÍN

La interacción hollín-CO₂, propósito de este Proyecto Fin de Carrera, ha sido escasamente estudiada hasta la actualidad. No se conocen estudios en los que los únicos reactivos sean hollín y CO₂, de allí la ausencia de resultados con los que comparar los obtenidos.

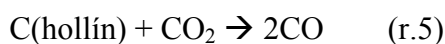
No obstante, *Fan y cols.* [17] en un estudio sobre la influencia del CO₂ en la reactividad de materiales carbonosos con NO, recurren a un mecanismo desarrollado por *Koenig y cols.*[18] para la reactividad entre CO₂ y materiales carbonosos.

El mecanismo propuesto, que implica la adsorción en dos sitios activados y la disocioación del CO₂ es el siguiente:



donde, C* y C** son complejos con uno y dos sitios activados en la superficie respectivamente y C(O) y C(CO) son complejos de superficie. Las reacciones r.1 y r.2 representan la formación de los complejos de superficie, mientras que la reacciones r.3 y r.4 son procesos de desorción.

De este mecanismo se deduce una expresión para la interacción hollín-CO₂:



3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. FORMACIÓN DE HOLLÍN

La formación de hollín se realiza a través de la pirólisis de etileno, en unas determinadas condiciones, en el laboratorio situado en Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente del Centro Politécnico Superior de Zaragoza.

La Figura 2. muestra un esquema de las instalación utilizada:

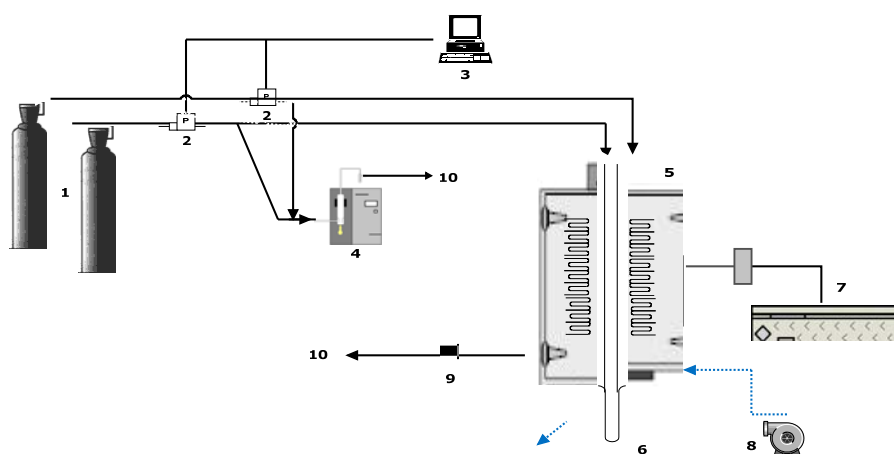


Figura 2. Esquema de la instalación de formación de hollín

Dicha instalación constan de: sistema de alimentación, sistema de reacción y sistema de recogida de hollín.

- **Sistema de alimentación:** consta de las distintas botellas de gases necesarias para llevar a cabo el experimento (1), medidores de flujo másico (2) y controladores de caudal (3). El caudal se mide mediante un burbujímetro digital (4).
- **Sistema de reacción y recogida de hollín:** reactor de cuarzo (5), con sistema de recogida de hollín en la parte inferior (6) situado el interior de un horno con regulador de temperatura (7). El reactor se refrigera en la parte inferior por medio de una corriente de aire comprimido (8). A la salida se sitúa un filtro de partículas (9).

Los gases se recogen mediante campanas extractoras (10).

La descripción detallada de los aparatos utilizados para la formación de hollín se encuentra en el apartado B.1 del Anexo B.

La Tabla 1 muestra las condiciones experimentales para la formación de hollín.

Tabla 1. Experimentos de formación de hollín

Formación de hollín de etileno en atmósfera de N₂	[Etileno] = 30000 ppm [N ₂] = 78,5 % T = 1100°C
Formación de hollín de etileno en atmósfera de CO₂	[Etileno] = 30000 ppm [CO ₂] = 78,5 % T = 1100°C

3.1.1. Descripción de un experimento

Los experimentos de formación de hollín a través de la pirólisis de etileno tienen como única finalidad la recogida del hollín para su caracterización y la realización de experimentos de reactividad con CO₂.

Los gases necesarios para la realización de los experimentos proceden de botellas, las de CO₂ y N₂ con una concentración del 99,999 %, mientras que la de etileno tiene una concentración del 13 %, utilizándose nitrógeno como inerte.

El reactor se monta en el interior del horno, sellando todas las uniones con grasa de grafito. Una vez realizada esta operación, se procede a la medición de los caudales de entrada de cada uno de los gases necesarios. Estos caudales se controlan mediante controladores másicos y se miden con un burbujímetro.

Una vez preparada la instalación, se enciende el horno, y, mientras alcanza la temperatura deseada, se hace circular nitrógeno por el interior. Cuando se alcanza la temperatura, en este caso 1100°C, mediante un panel de válvulas se varían los caudales de entrada para introducir el etileno y, en su caso, el CO₂. El hollín formado se recoge sobre un cartucho de celulosa.

La reacción se prolonga durante tres horas, tiempo en el que se forma la cantidad de hollín necesaria para los experimentos posteriores.

Una vez parada la reacción, se apaga el horno y se espera a que el reactor se enfríe. El hollín queda distribuido tanto en el interior del cartucho dispuesto para tal fin como por las paredes del reactor.

3.2. ACONDICIONAMIENTO MUESTRAS DE HOLLÍN

Una vez formado el hollín en el laboratorio, éste es sometido a un tratamiento de purificación (*annealing*) que consiste en mantener el hollín durante un tiempo determinado en una atmósfera de nitrógeno a la temperatura de formación. Este tratamiento se realiza con el fin de desorber los compuestos orgánicos adsorbidos sobre el mismo. De esta forma, dichos compuestos no interferirán en la caracterización ni en la reactividad del hollín con CO₂.

Este proceso no se lleva a cabo con el hollín de origen comercial, el Printex-U.

3.2.1. Descripción de la instalación experimental

El *annealing* del hollín se realiza en la instalación experimental mostrada en la Figura 3. Consta de sistema de alimentación y sistema de reacción.

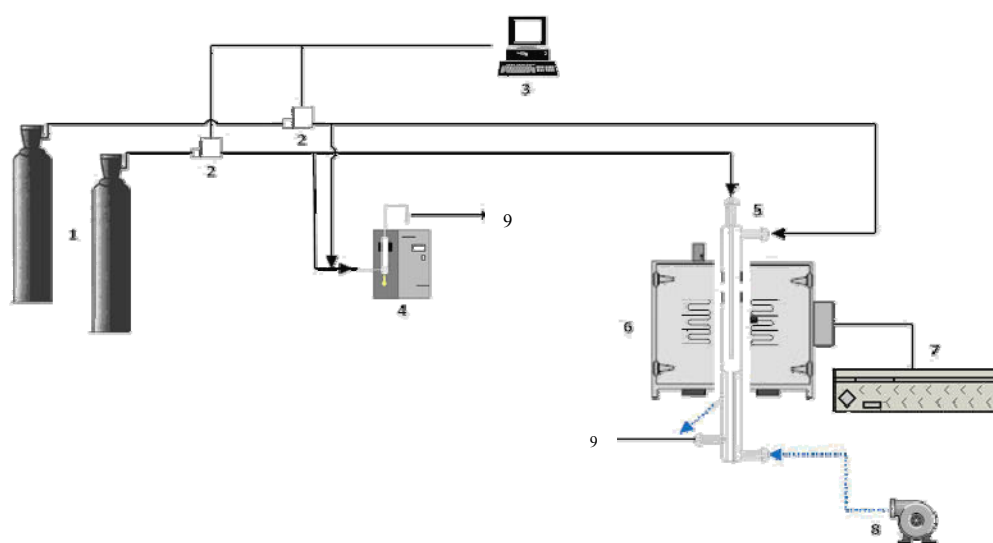


Figura 3. Esquema de la instalación de acondicionamiento de hollín

- **Sistema de alimentación:** formado por botellas de nitrógeno (1), medidores de flujo másico (2) y controladores de caudal (3). El flujo se mide mediante un burbujímetro (4).

- **Sistema de reacción:** consta de reactor de cuarzo (5), horno (6) con controlador de temperatura (7).

Los gases de salida son evacuados mediante campanas extractoras (9).

La descripción detallada de los aparatos utilizados se encuentra en el apartado B.2 del Anexo B.

3.2.2. Descripción de un experimento

Los experimentos de *annealing* de hollín siguen la misma metodología bien sean para el *annealing* del hollín formado en atmósfera de nitrógeno o de CO₂.

Se necesita una atmósfera inerte, y para conseguirla se introduce un caudal de 1000 mL/min de N₂, que se obtiene a partir de una botella de nitrógeno con una pureza de 99,99 %. Este caudal se introduce al reactor mediante las dos entradas de las que consta, por lo que se introducen dos caudales de 500 mL/min que se miden con un burbujímetro y se controlan mediante medidores de flujo másico.

El reactor de cuarzo se carga con una capa de 150 mg de lana de cuarzo, que actúa como soporte. A continuación se cargan 500 mg de hollín. Una cantidad mayor podría dar problemas de apelmazamiento que harían que aumentara la presión en el reactor dando problemas de operación.

Una vez cargado el reactor, se introduce en el horno y se sellan todas las entradas y salidas con grasa de grafito. En la parte inferior del reactor se introduce una corriente de aire de refrigeración.

Por las entradas se introducen los 1000 mL/min de N₂ y se calienta el horno a 1100°C (la temperatura de formación del hollín). Estas condiciones se mantienen durante una hora.

Los gases de salida se conducen directamente a la campana extractora.

Una vez transcurrido el tiempo mencionado y enfriado el reactor, el hollín ya purificado se recoge para su posterior caracterización y uso en experimentos posteriores.

Esta operación se repite cuatro veces para cada tipo de hollín para obtener la cantidad de hollín purificado necesaria.

3.3. INTERACCIÓN DE HOLLÍN CON CO_2

La finalidad de los experimentos de reactividad de hollín con CO_2 es comparar las reactividades de los distintos tipos de hollín así como determinar los parámetros cinéticos de esta interacción.

3.3.1. Descripción de la instalación

El estudio de la reactividad de hollín con CO_2 , se hace en la instalación experimental mostrada en la Figura 4. Dicha instalación consta de sistema de alimentación, sistema de reacción y sistema de análisis de los gases

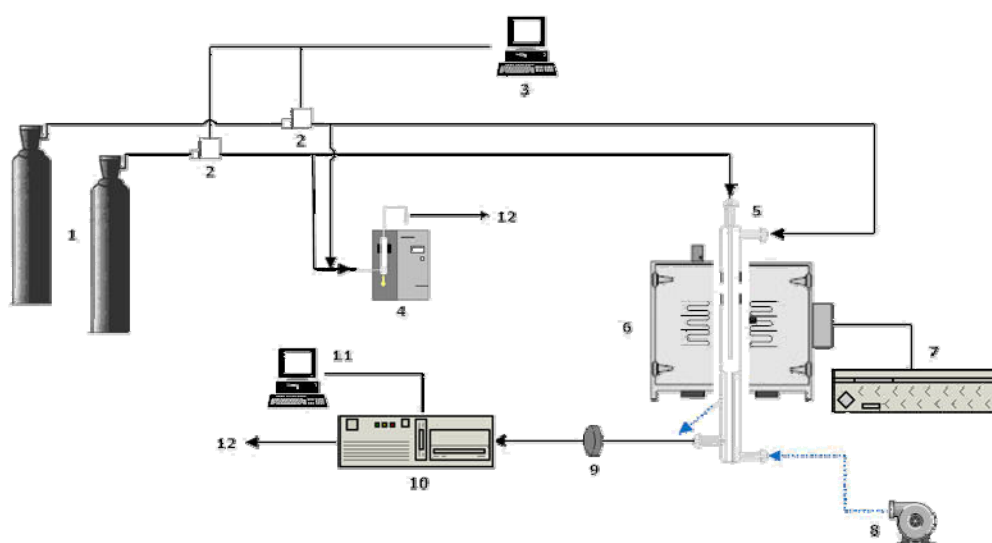


Figura 4. Esquema de la instalación de interacción de hollín con CO_2

- **Sistema de alimentación:** consta de las distintas botellas de gases (1) para llevar a cabo el experimento, medidores de flujo másico (2) y controladores de caudal (3). Los caudales son medidos mediante un burbujímetro (4).
- **Sistema de reacción:** formado por un horno (6) con controlador de temperatura (7) y un reactor de cuarzo (5) refrigerado por aire (8). A la salida del sistema de reacción se sitúa un filtro de partículas (9)
- **Sistema de análisis de los gases:** los gases a la salida del reactor se analizan mediante un analizador IR en continuo de CO/CO_2 (10) cuyos datos se recogen mediante un programa informático en un ordenador (11).

Los gases de salida de los experimentos se extraen por medio de campanas (12).

La descripción detallada de todos los elementos que forman parte de la instalación se recoge en el apartado B.2 del Anexo B.

Los experimentos de reactividad llevados a cabo están recogidos en la Tabla 2:

Tabla 2. Experimentos de reactividad de hollín

Tipo de hollín	Temperatura	Concentración de CO ₂
Printex-U	1000°C	0 %
		25 %
		50 %
		75 %
		100 %
	1050°C	75 %
Formado en pirólisis de etileno en atmósfera de N ₂	1100°C	75 %
		0 %
		25 %
		50 %
		75 %
		100 %
Formado en pirólisis de etileno en atmósfera de CO ₂	1100°C	75 %
		0 %
		25 %
		50 %
		75 %
		100 %
	1150°C	75 %
	1200°C	75 %
	1200°C	75 %

3.3.2. Descripción de un experimento.

Los experimentos de interacción de hollín con CO₂ siguen la misma metodología independientemente del tipo de hollín utilizado.

Las botellas de CO₂ y N₂ son suministradas por Carburos Metálicos, con una pureza del 99,999 %.

En todos los experimentos se trabaja con un caudal constante de 1000 mlN/min. Para conseguirlo, se toman datos de presión y temperatura en el momento de comenzar el experimento, para conocer los caudales reales que se deben utilizar en cada experimento.

Los caudales de CO₂ introducidos en el reactor varían entre 0 y 1000 mlN/min, completándose la diferencia hasta 1000 mlN/min con N₂.

Antes de empezar el experimento se procede a la calibración del medidor en continuo de CO/CO₂. Dicho medidor posee cubetas de calibración internas, por lo que para su calibración sólo es necesario el uso de una corriente de 1000 mlN/min de N₂.

Los distintos caudales que se van a utilizar a lo largo del experimento se miden por medio de un burbujímetro, anotando el porcentaje de apertura del controlador para cada uno de ellos. Mediante un sistema de válvulas, se permite la entrada al reactor de los distintos caudales.

El reactor de cuarzo se carga primero con una capa de 150 mg de lana de cuarzo y una mezcla de 300 mg de arena de sílice (con un diámetro de partícula comprendido entre 125 y 300 µg) y 10 mg de hollín. El propósito de la arena de sílice es facilitar la introducción de hollín en el reactor, evitando su aglomeración o su adhesión a las paredes del reactor.

Dicho reactor se introduce a continuación en el horno, donde se coloca la cabeza y se conectan las entradas y salidas de gases así como del aire de refrigeración. Estas uniones se sellan mediante grasa de grafito resistente a altas temperaturas y se fijan con pinzas.

En el experimento se distinguen dos fases: el calentamiento y el experimento propiamente dicho. Durante el calentamiento, se introduce nitrógeno por las dos entradas del reactor, con un caudal total de 1000 mlN/min. Este calentamiento se realiza desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de reacción con una rampa de 10°C/min. Esta temperatura de reacción varía entre los 1000 y los 1200°C.

Una vez alcanzada la temperatura de reacción, se modifican los caudales introducidos de nitrógeno y se introduce el caudal deseado de CO₂. Dicho caudal se introduce por la entrada vertical de la cabeza del reactor con el fin de que llegue directamente a la zona de reacción con el hollín.

Cuando los gases han reaccionado con el hollín, son conducidos a la salida del reactor y de allí al analizador en continuo de CO/CO₂. En este analizador se toman datos de la concentración de CO cada 10 o 15 segundos, dependiendo de la duración estimada del experimento. Los datos de concentración de CO₂ también son registrados, pero carecen de interés al sobrepasar los límites de detección del aparato.

El experimento concluye cuando la concentración de CO a la salida alcanza las 0 ppm.

4. CARACTERIZACIÓN DEL HOLLÍN

La estructura de los hollines se estudia mediante diferentes técnicas: análisis elemental, análisis de la superficie específica BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) con N_2 a 77 K, SEM (Microscopía electrónica de barrido), TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión), y espectroscopía RAMAN, técnicas explicadas en detalle en el Anexo C. Los análisis tanto del hollín comercial Printex-U como del hollín de etileno formado en atmósfera de nitrógeno se encontraban ya realizados por otros miembros del departamento. En este Proyecto Fin de Carrera se prepararon las muestras y se analizaron los resultados del hollín de etileno formado en atmósfera de CO_2 . Estos análisis se realizan por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Alicante.

4.1. ANÁLISIS ELEMENTAL

En la Tabla 3 se muestra el contenido total de carbono e hidrógeno así como la relación carbono-hidrógeno en moles de los distintos tipos de hollín.

Tabla 3. Análisis elemental

Tipo de hollín	Carbono (%)	Hidrógeno (%)	C/H (molar)
Printex-U	95,56	0,92	8,56
Etileno atmósfera N_2	94,55	0,06	131,32
Etileno atmósfera CO_2	99,71	0,17	48,877

Se observa cómo el contenido en hidrógeno es más elevado en el Printex-U, teniendo también una relación C/H menor.

4.2. ANÁLISIS DE SUPERFICIE ESPECÍFICA BET CON N_2 A 77 K

La superficie específica del hollín ha sido medida mediante N_2 a 77 K, método BET, de esta manera se consigue determinar la superficie específica como se puede observar en la Tabla 4.

Tabla 4. Superficie específica

Tipo de hollín	S_a (m ² /g)
Printex-U	92,46
Etileno atmósfera N ₂	22,40
Etileno atmósfera CO ₂	12,49

Una mayor superficie específica conlleva una mayor cantidad de centros activos, por lo que según estos datos se puede pensar que el Printex-U será más reactivo que los hollines formados en el laboratorio, siendo mayor la reactividad del formado en atmósfera de nitrógeno que el del formado en atmósfera de dióxido de carbono.

4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El microscopio electrónico de barrido se utiliza para determinar la morfología y macroestructura del hollín. En la Figura 5. se observa como las partículas presentan una forma esférica y se agrupan formando agregados.

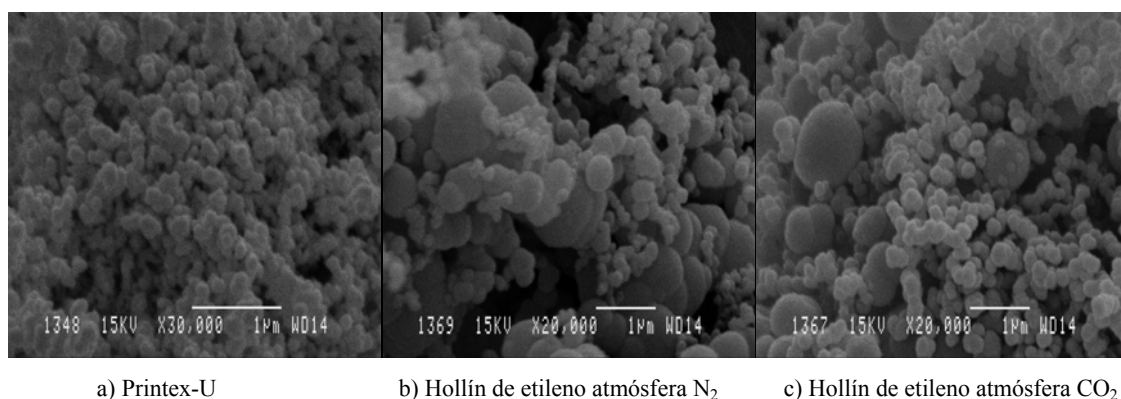
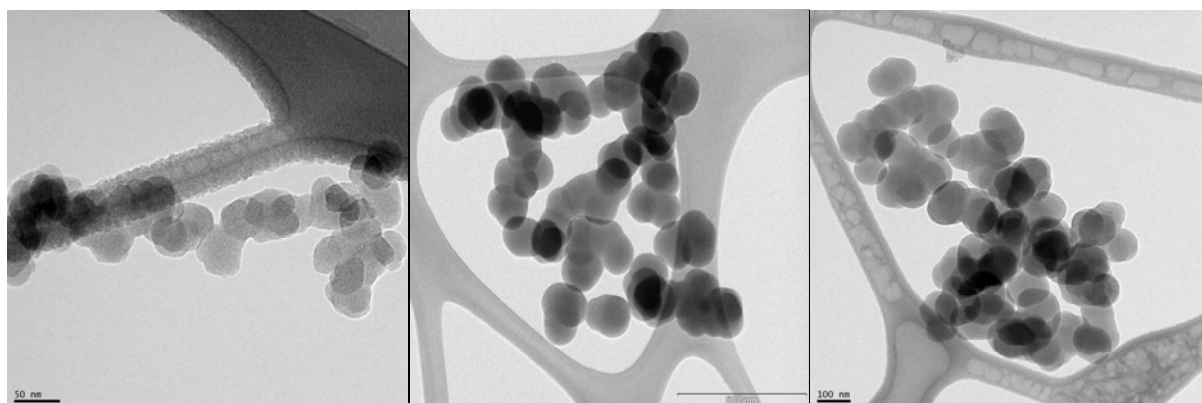


Figura 5. Imágenes de SEM

4.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

El TEM es el método de análisis más utilizado para determinar la estructura del hollín. En las imágenes TEM de la Figura 6. se aprecia el orden de las capas en la morfología del hollín, que es el característico de una estructura gráfica.



a) Printex-U

b) Hollín de etileno atmósfera N₂c) Hollín de etileno atmósfera CO₂**Figura 6. Imágenes de TEM**

Con estas imágenes, y con ayuda del programa *J-image* del Instituto Nacional de la Salud de Estados Unidos [19], es posible determinar los radios medios de las partículas de los distintos tipos de hollín, como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Diámetro de partícula

Tipo de hollín	d _p (nm)
Printex-U	40-78
Etileno atmósfera N ₂	85-130
Etileno atmósfera CO ₂	45-108

4.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Mediante esta técnica se obtienen espectros RAMAN, cuyas intensidades están relacionadas con la estructura microscópica de la materia. La relación I_g/I_d entre la intensidad del pico D, relacionado con el carbono amorfo, y la intensidad del pico G, relacionado con el carbono grafitico, se utiliza para comparar las muestras de hollín.

Tabla 6. Resultados espectroscopia RAMAN

Tipo de hollín	I _g /I _d
Printex-U	0,63
Etileno atmósfera N ₂	1,04
Etileno atmósfera CO ₂	1,03

Valores altos de la relación I_g/I_d indican un alto nivel de ordenación en la muestra, y, por lo tanto, una menor reactividad. Según los datos expuestos en la Tabla 6, el Printex-U tendría una reactividad mucho mayor a la de los hollines formados en el laboratorio.

5. REACTIVIDAD DEL HOLLÍN

5.1. VELOCIDAD DE FORMACIÓN

En los experimentos de reactividad del hollín con CO_2 se toman datos de la concentración de CO a la salida de manera continua. Aplicando el modelo de reacción explicado en el apartado 2.3 se obtiene que:



Por lo que por cada 2 moles de CO registrado se ha consumido un mol de C.

Teniendo en cuenta esta relación, se integran los datos con ayuda del programa *ORIGIN* para conocer el peso de carbono que queda en el reactor en cada momento.

Se han realizado experimentos en blanco para comprobar si el *equilibrio de Boudouard*, por el que el dos partículas de CO reaccionan para dar C y CO_2 [20], lo que falsearía la medida del CO a la salida del reactor. Se ha comprobado que en las condiciones de trabajo este equilibrio es despreciable.

Diferenciando el peso de carbono con respecto al tiempo, se obtiene la velocidad de desaparición de carbono.

5.2. MODELO DE REACCIÓN SÓLIDO-GAS

El modelo a utilizar para analizar los datos obtenidos en los experimentos de reactividad de hollín con CO_2 es el Modelo de Núcleo Decreciente (MND) con control de la reacción química. Dicho modelo fue estudiado por *Levenspiel* [21] y se encuentra detallado en el Anexo A.

Según dicho modelo, la ecuación que permite calcular el tiempo de conversión completa es la siguiente:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_c)^{1/3} \quad (\text{ec.1})$$

Donde:

t : tiempo

τ : tiempo para conseguir la conversión completa

X_c : conversión del carbono

Al representar $1-(1-X_c)^{1/3}$ frente al tiempo se obtiene una recta cuya pendiente es la inversa al tiempo de conversión completa del carbono. Este tiempo permite caracterizar la reactividad de cada tipo de hollín con CO₂.

Una vez hallado τ , este viene definido como:

$$\tau = \frac{\rho_c \cdot R_0}{bk_s C_{Ag}^n} \quad (\text{ec.2})$$

Donde:

ρ_c : densidad molar del carbono en el sólido, considerada constante

R_0 : radio inicial de las partículas de hollín

b : coeficiente estequiométrico de la reacción respecto al carbono

k_s : constante cinética

C_{Ag} : concentración del gas A (CO₂) en la corriente gaseosa, que se considera la misma para todas las partículas del lecho e igual a la de la corriente de entrada

n : orden de reacción respecto al gas

Linealizando la ecuación, ec.2, se puede conocer el orden de reacción con respecto al gas mediante la siguiente expresión:

$$\log\left(\frac{1}{\tau}\right) = \log\left(\frac{bk_s}{\rho_c \cdot R_0}\right) + n \cdot \log C_{Ag} \quad (\text{ec.3})$$

Para conocer la dependencia de la reactividad con la temperatura, se realizan experimentos a la misma concentración (75 % de CO₂), variando la temperatura según el tipo de hollín. La expresión que nos permite conocer la energía de activación de cada tipo de hollín es la ecuación de Arrhenius:

$$k_s = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (\text{ec.4})$$

Que linealizando, se obtiene:

$$\ln \frac{kb}{\rho_c R_0} = \ln \left(\frac{k_0 b}{\rho_c R_0} \right) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (\text{ec.5})$$

Representando $\ln \frac{kb}{\rho_c R_0}$ frente a $\frac{1000}{T}$ obtenemos la energía de activación de la pendiente.

A continuación se muestran los resultados de la interacción de los distintos tipos de hollín con CO₂. La metodología utilizada para la obtención de los parámetros cinéticos se desarrolla completamente para el caso del Printex-U. Para el caso de los hollines formados en el laboratorio, se aplica la misma metodología, por lo que se muestran directamente las gráficas necesarias para los cálculos del orden de reacción y la energía de activación.

5.3. RESULTADOS DE LA INTERACCIÓN DE CO₂ CON PRINTEX-U

Los experimentos de reactividad de CO₂ con el hollín comercial Printex-U se llevan a cabo para conocer de qué forma influye tanto la concentración de CO₂ inicial como la temperatura en la velocidad de reacción.

5.3.1. Determinación del orden de reacción

En primer lugar se realiza una tanda de experimentos a la misma temperatura, en este caso 1000°C. Las concentraciones de CO₂ son: 0, 25, 50, 75 y 100 % de CO₂.

- **Velocidad de consumo de carbono por peso de carbono en el lecho en cada momento**

Según el Modelo de Núcleo Decreciente, la velocidad de reacción está referida a la superficie externa de la partícula S_{ext} y puede ser descrita como una función del peso de carbono que permanece en el reactor mientras se lleva a cabo la reacción, W_c ,

$$-\frac{1}{S_{ext}} \cdot \frac{dN_c}{dt} = b k_s C_{gas \text{ reactante}}^n \quad (\text{Ec. 6}) \Rightarrow -\frac{1}{W_c^{2/3}} \cdot \frac{dW_c}{dt} = C b k_s C_{gas \text{ reactante}}^n \quad (\text{Eq. 7})$$

La Figura 7. muestra la velocidad de consumo de carbono en función del peso para distintas concentraciones de CO₂ inicial para la temperatura de formación.

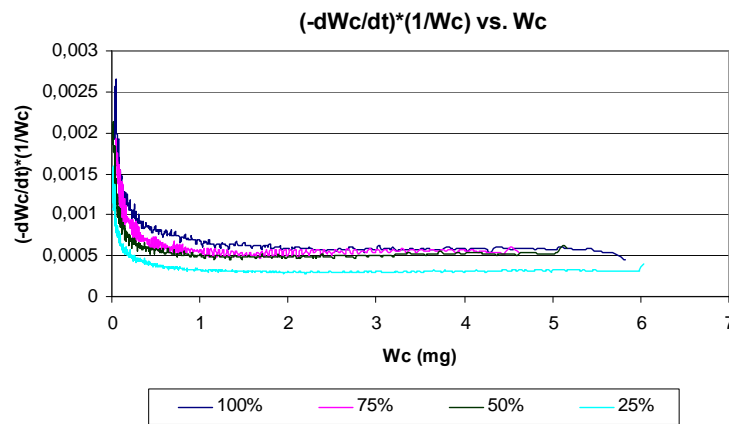


Figura 7. Velocidad de consumo de carbono en función del peso del carbono en el lecho para distintas concentraciones de CO_2 . Hollín Printex-U

Se puede observar que, una vez alcanzada una velocidad estable para cada reacción, una mayor concentración de CO_2 lleva aparejada una mayor velocidad de consumo del carbono del hollín, notándose un descenso significativo de la velocidad para la concentración del 25 % de CO_2 .

- **Conversión**

En la Figura 8. se representa la conversión de carbono a lo largo del tiempo para distintas concentraciones de CO_2 .

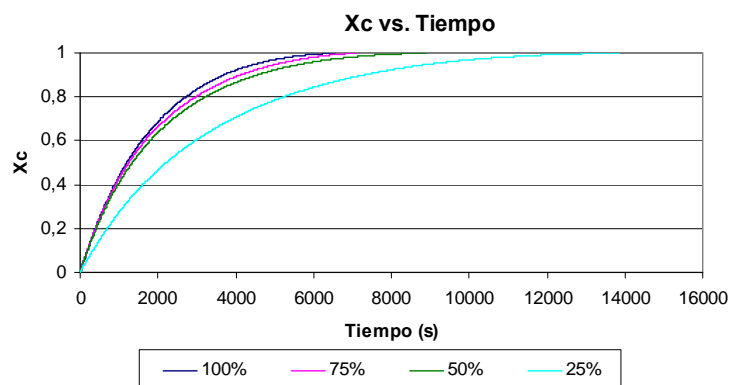


Figura 8. Conversión del carbono en función del tiempo para distintas concentraciones de CO_2 . Hollín Printex-U

Se observa como el tiempo para la conversión completa se reduce al aumentar la concentración de CO_2 introducida al reactor.

- **Modelo de reacción sólido-gas**

Para conocer la zona en la que es válido el Modelo de Núcleo Decreciente, se representa $\frac{-dW_c}{dt} \frac{1}{W_c^{2/3}}$ frente al peso de carbono que queda en el reactor (Figura 9.). El intervalo de peso de carbono en el que dicho término permanece constante es cuando se puede aplicar la ecuación del Modelo de Núcleo Decreciente con control de la reacción química para determinar el tiempo de conversión completa (ec.7).

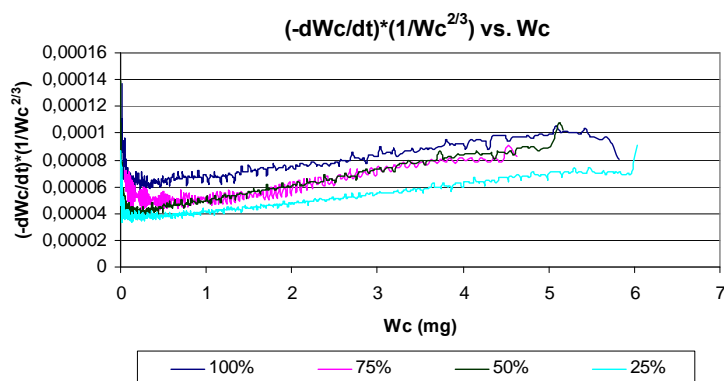


Figura 9. $(-dW_c/dt) \cdot (1/W_c^{2/3})$ vs. W_c para distintas concentraciones de CO_2 . Hollín Printex-U

La Figura 10. muestra la representación de $1-(1-X_c)^{(1/3)}$ frente al tiempo para distintas concentraciones de CO_2 .

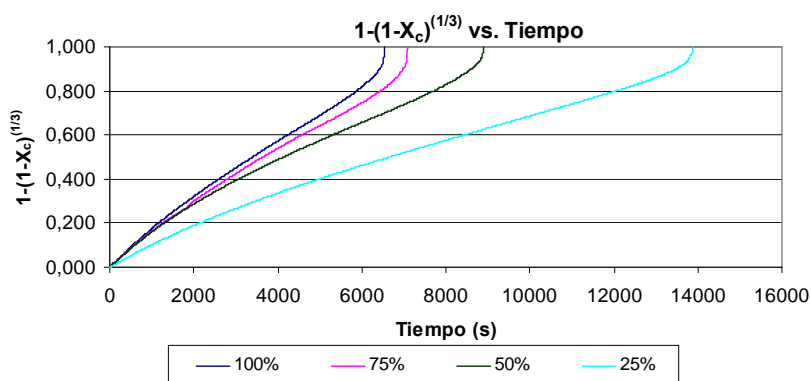


Figura 10. Representación de $1-(1-X_c)^{(1/3)}$ frente al tiempo para distintas concentraciones de CO_2 . Hollín Printex-U

En la Figura 10. se observa que cuanto menor es la concentración de CO_2 , menor es la pendiente, por lo tanto la reacción es más lenta.

A partir de esta representación, siguiendo el Modelo de Núcleo Decreciente, se obtiene el tiempo de conversión completa (τ), tomando para calcularlo el intervalo de tiempo para el

que se considera estable la reacción según se observa en la Figura 9. entre un 25 y un 80 % de conversión de carbono.

En la Tabla 7 se muestra la evolución de τ en función de la concentración de CO_2 .

Tabla 7. Evolución de τ en función de la concentración de CO_2 . Hollín Printex-U

CO_2 %	Ajuste	Regresión	Pendiente (s^{-1})	τ (s)
100	$0,09423+0,000119103x$	0,99986	0,000119103	8396
75	$0,10477+0,000107931x$	0,9989	0,000107931	9265
50	$0,15165+0,0000839253x$	0,99957	8,39253E-05	11915
25	$0,12686+0,0000558795x$	0,99983	5,58795E-05	17896

Como se puede apreciar, el tiempo para la conversión completa aumenta al disminuir la concentración de CO_2 introducida en el reactor. Esto indica que la concentración de CO_2 favorece la reacción del hollín Printex-U con él mismo.

Para determinar el orden de reacción en la reacción Printex-U- CO_2 a una temperatura de 1000°C , en la Figura 11. se observa la evolución de τ en función de la concentración de CO_2 introducida al reactor.

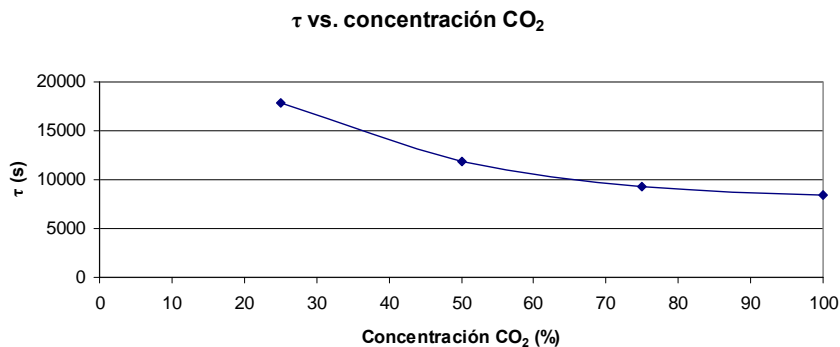


Figura 11. Evolución del tiempo para alcanzar la conversión completa (τ) en función de la concentración de CO_2 introducida al reactor. Hollín Printex-U

Una vez obtenidos estos datos, se representa en la Figura 12. el logaritmo de $1/\tau$ frente al logaritmo la concentración de CO_2 para obtener el orden de reacción.

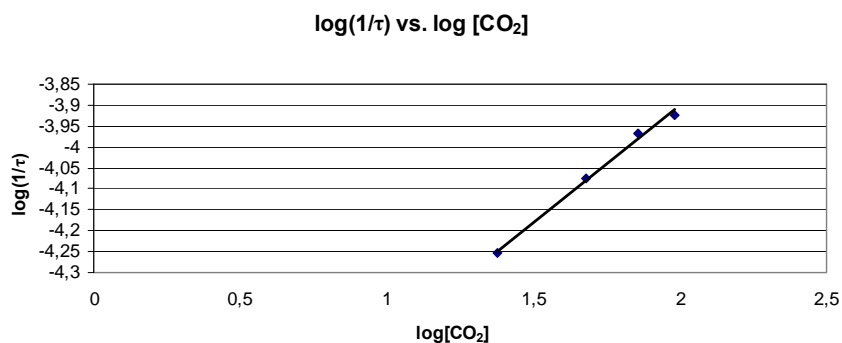


Figura 12. $\log(1/\tau)$ frente $\log[CO_2]$ para obtener el orden de reacción. Hollín Printex-U

La representación se ajusta con una regresión de 0,990 a una recta de pendiente 0,5597, que se considera como orden de reacción respecto al CO_2 a una temperatura de $1000^\circ C$. Con el valor del orden n , puede estimarse un valor de la constante cinética a la temperatura de trabajo. Dicho valor de la constante queda en función de la densidad molar (ρ_c), del coeficiente estequiométrico (b) y del radio inicial de las partículas de hollín (R_0). Al representar los valores de $1/\tau$ recogidos en la Tabla 7 frente a su correspondiente valor de concentración, expresada en mol/m^3 y elevada a n , se obtiene la representación mostrada en la Figura 13.

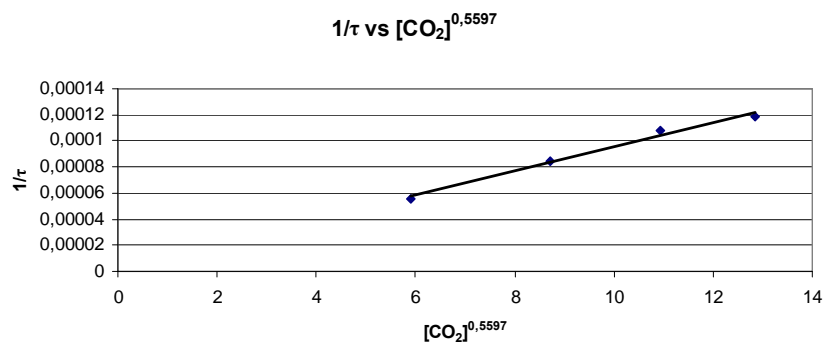


Figura 13. Determinación de la constante cinética estimada de la reacción de CO_2 con Printex-U a $1000^\circ C$

A partir de la pendiente de esta gráfica se obtiene que:

$$\frac{bk_s}{\rho_c R_0} = 9,345 \cdot 10^{-6} \frac{m^{1,68}}{s \cdot molCO_2^{0,56}}$$

5.3.2. Determinación de la energía de activación

Una vez analizada la influencia de la concentración de CO_2 en la reacción entre el hollín comercial Printex-U y el CO_2 , se pasa a estudiar la dependencia de la temperatura. Para

ello se realizan experimentos manteniendo constante la concentración de CO_2 a la entrada (75 %), y se varía la temperatura de reacción, en este caso 1000, 1050 y 1100°C.

Para obtener el tiempo de conversión completa, necesario para calcular la energía de activación, se sigue el anterior procedimiento, resumiendo los resultados obtenidos en los distintos pasos en las siguientes figuras:

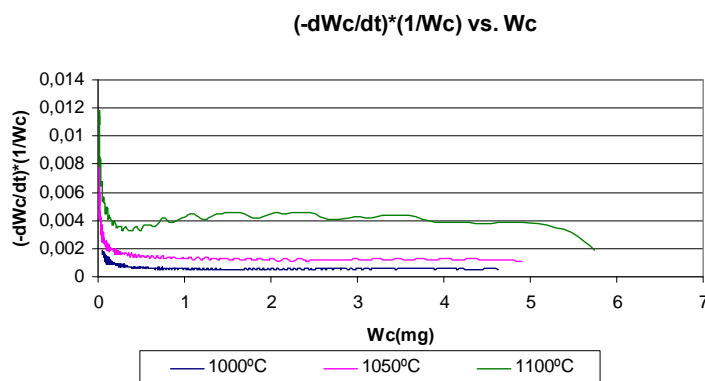


Figura 14. Velocidad de consumo de carbono en función del peso del carbono en el lecho para distintas temperaturas de reacción. Hollín Printex-U

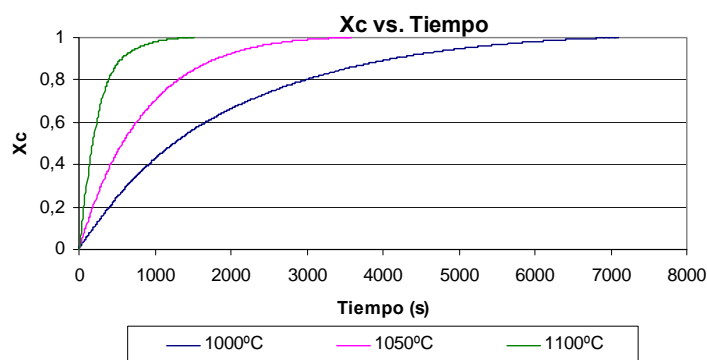


Figura 15. Conversión de carbono a lo largo del tiempo para distintas temperaturas de reacción. Hollín Printex-U

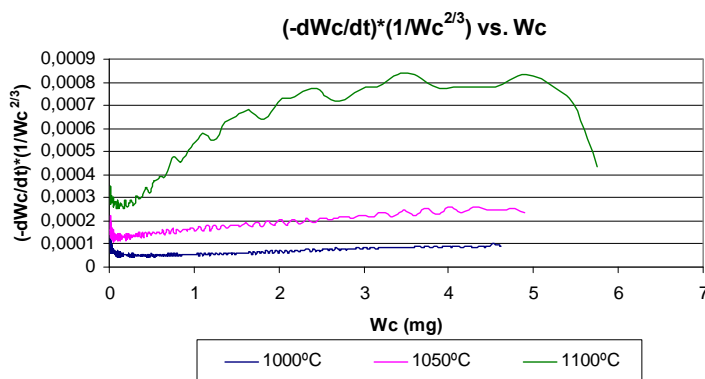


Figura 16. $(-dW_c/dt) \cdot (1/W_c^{2/3})$ vs. W_c para distintas temperaturas. Hollín Printex-U

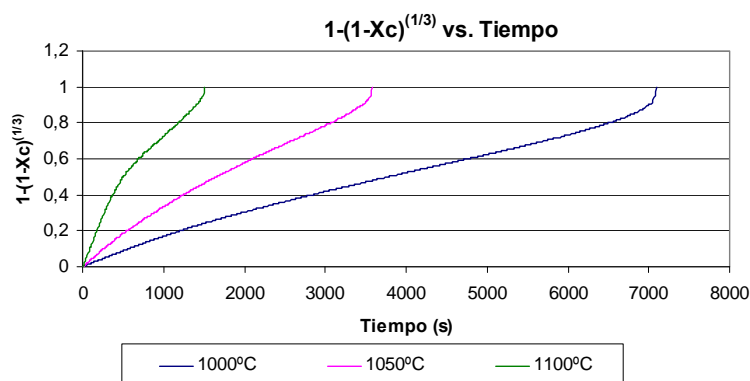


Figura 17. Representación de $1-(1-X_c)^{1/3}$ frente al tiempo para distintas temperaturas. Hollín Printex-U

La Figura 14. muestra la velocidad de consumo de carbono con respecto al peso de carbono que permanece en la muestra, se observa como dicha velocidad aumenta mucho al pasar de 1050°C a 1100°C. Esta observación se corrobora en la Figura 15. ya que se aprecia como la conversión de carbono también es más rápida al aumentar la temperatura. La Figura 16. indica, en los tramos constantes, los puntos de la Figura 17. que hay que tomar para calcular el tiempo de reacción completa siguiendo el Modelo de Núcleo Decreciente con control de la reacción química.

La Tabla 8 muestra la evolución de τ en función de la temperatura de reacción, ajustando los intervalos estables de la Figura 16.

Tabla 8. Evolución de τ en función de la temperatura. Hollín Printex-U

Temperatura °C	Ajuste	Regresión	Pendiente (s ⁻¹)	τ (s)
1000	$0,10477+0,000107931x$	0,9989	0,00010793	9265
1050	$0,15547+0,000210327x$	0,99958	0,00021033	4754
1100	$0,3079+0,000417558x$	0,99871	4,18E-04	2395

Se puede apreciar como el tiempo de conversión completa se reduce prácticamente a la mitad cada vez que la temperatura de reacción se incrementa en 50°C.

Una vez se cuenta con los valores de τ para las distintas temperaturas, y sabiendo que $\frac{bk}{\rho_c R_0} = \frac{1}{\tau C_{Ag}^n}$, con $n=0,56$ y $C_{Ag}=75\%$, en la Figura 18. se representan $\ln \frac{bk}{\rho_c R_0}$ frente a $1000/T$.

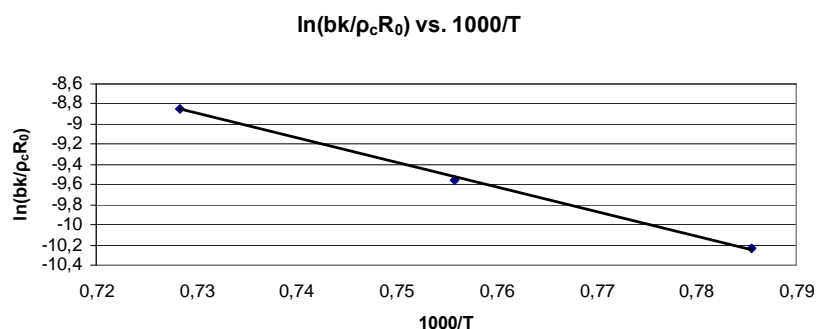


Figura 18. $\ln(bk/\rho_c R_0)$ frente a $1000/T$ para hallar la energía de activación. Hollín Printex-U

De la pendiente de esta gráfica se obtiene que $\frac{E_a}{R} = 24,372K$ por lo que para esta reacción se tiene una energía de activación de 202 kJ/mol.

5.4. RESULTADOS DE LA INTERACCIÓN DE CO_2 CON HOLLÍN FORMADO EN ATMÓSFERA DE NITRÓGENO

Los experimentos de reactividad de CO_2 con el hollín formado en atmósfera de nitrógeno se llevan a cabo con el fin de poder ser comparados con los resultados obtenidos con el hollín generado en atmósfera de CO_2 .

5.4.1. Determinación del orden de reacción

En primer lugar se realiza una tanda de experimentos a la misma temperatura que será la de formación del hollín, en este caso $1100^\circ C$. Las concentraciones de CO_2 son: 0, 25, 50, 75 y 100 % de CO_2 .

Los datos de la reacción al 0 % no se han tenido en cuenta, ya que al estar purificado a esta temperatura no se produjo reacción.

Al igual que en el caso del Printex-U, se elaboran una serie de figuras que permiten obtener los datos necesarios para calcular el tiempo de reacción completa empleando el Modelo de Núcleo Decreciente con control de la reacción química:

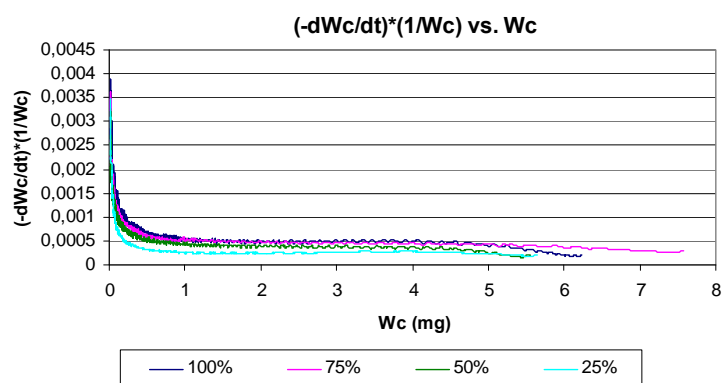


Figura 19. Velocidad de consumo de carbono en función del peso del carbono en el lecho para distintas concentraciones de CO_2 . Hollín atmósfera de N_2

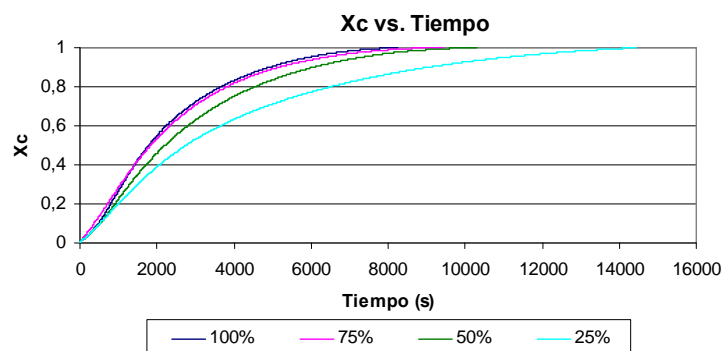


Figura 20. Conversión del carbono en función del tiempo para distintas concentraciones de CO_2 . Hollín atmósfera N_2

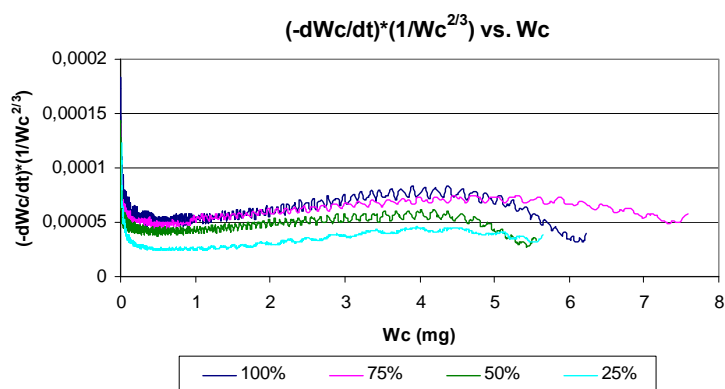


Figura 21. $(-dWc/dt)*(1/Wc^{2/3})$ vs. Wc para distintas concentraciones de CO_2 . Hollín atmósfera N_2

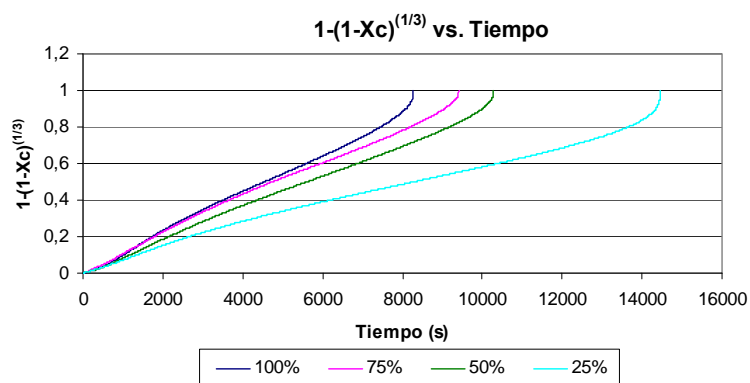


Figura 22. Representación de $1-(1-X_c)^{1/3}$ frente al tiempo para distintas concentraciones de CO_2 . Hollín atmósfera N_2

En la Figura 19. se puede observar que, una vez alcanzada una velocidad estable para cada reacción, una mayor concentración de CO_2 lleva aparejada una mayor velocidad de consumo del carbono del hollín. En este caso no hay grandes diferencias entre las distintas concentraciones, siendo muy parecida la velocidad de consumo para las concentraciones de 75 % y 100 % de CO_2 . El peso de carbono consumido para la reacción con un 75 % de CO_2 es significativamente superior al del resto de reacciones.

En la Figura 20. se observa cómo la curva en el caso de 100 % y 75 % de concentración a la entrada de CO_2 es casi idéntica, aumentando el tiempo de reacción en el caso del 75 %.

La representación de $\frac{-dW_c}{dt} \frac{1}{W_c^{2/3}}$ frente al peso de carbono que queda en el reactor se

encuentra en la Figura 21. Cuando este valor permanezca constante es cuando se podrá aplicar el MND y calcular el tiempo de conversión completa a partir de las pendientes de las gráficas de la Figura 22. donde se observa que cuanto menor es la concentración de CO_2 menor es la pendiente, por lo tanto la reacción es más lenta.

En la Tabla 9 se muestran los valores de τ obtenidos en función de la concentración de CO_2 .

Tabla 9. Evolución de τ en función de la concentración de CO_2 . Hollín atmósfera N_2

CO_2 (%)	Ajuste	Regresión	Pendiente (s^{-1})	τ (s)
100	$0,03959+0,000100699x$	0,99869	0,000100699	9931
75	$0,04672+0,000869305x$	0,99892	8,69305E-05	11503
50	$0,03348+0,0000832335x$	0,99894	8,32435E-05	12014
25	$0,08657+0,0000500692x$	0,99813	5,01102E-05	19972

Como se puede apreciar, al igual que en el caso del Printex-U, el tiempo para la conversión completa aumenta al disminuir la concentración de CO₂ introducida en el reactor, siendo similar en este caso para las concentraciones iniciales de CO₂ de 75 % y 50 %.

Para conocer el orden de reacción entre el CO₂ y el hollín formado en atmósfera de N₂ a la temperatura de formación del hollín, 1100°C, en la Figura 23. se representa el logaritmo de 1/τ frente al logaritmo la concentración de CO₂.

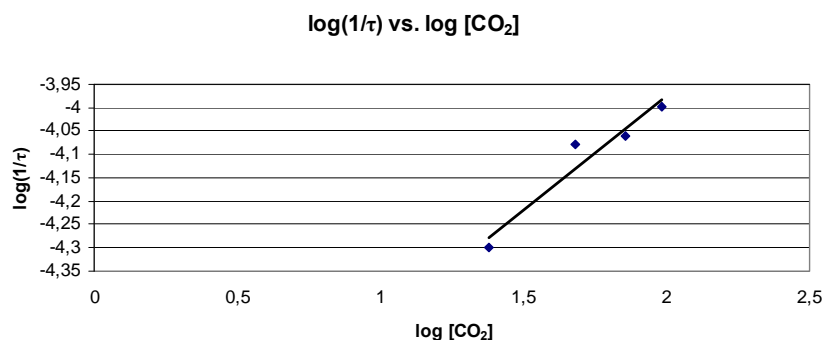


Figura 23. log(1/τ) frente log[CO₂] para obtener el orden de reacción. Hollín atmósfera N₂

La representación se ajusta con una regresión de 0,9322 a una recta de pendiente 0,4886, que se considera como orden de reacción respecto al CO₂ a una temperatura de 1100°C. Con el valor del orden n , se estima un valor de la constante cinética al igual que se hace con el Printex-U. Al representar 1/τ frente a la concentración, expresada en mol/m³ y elevada a n , se obtiene la representación mostrada en la Figura 24.

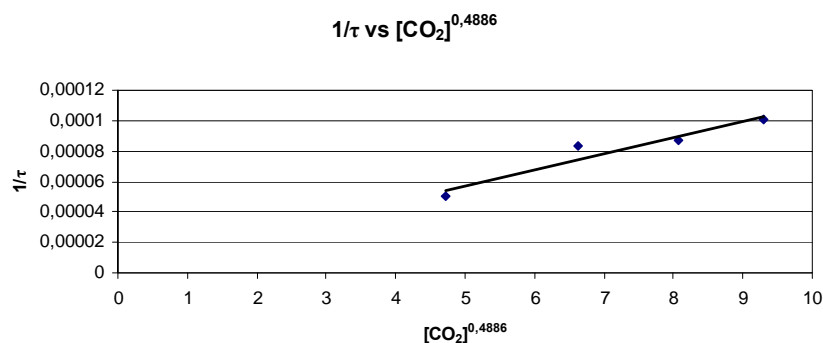


Figura 24. Determinación de la constante cinética estimada de la reacción de CO₂ con hollín formado en atmósfera de N₂ a 1100°C

A partir de la pendiente de esta gráfica se obtiene que:

$$\frac{bk_s}{\rho_c R_0} = 1,0477 \cdot 10^{-5} \frac{m^{1,47}}{s \cdot \text{molCO}_2^{0,49}}$$

5.4.2. Determinación de la energía de activación

Una vez analizada la influencia de la concentración de CO_2 en la reacción entre el hollín de etileno formado en atmósfera de nitrógeno y el CO_2 , se pasa a estudiar la dependencia de la temperatura. Para ello se realizan experimentos manteniendo constante la concentración de CO_2 a la entrada (75 %), y se varía la temperatura de reacción, en este caso 1100, 1150 y 1200°C.

Siguiendo el procedimiento visto anteriormente para determinar el tiempo de reacción completa a distintas temperaturas se realizan las siguientes representaciones:

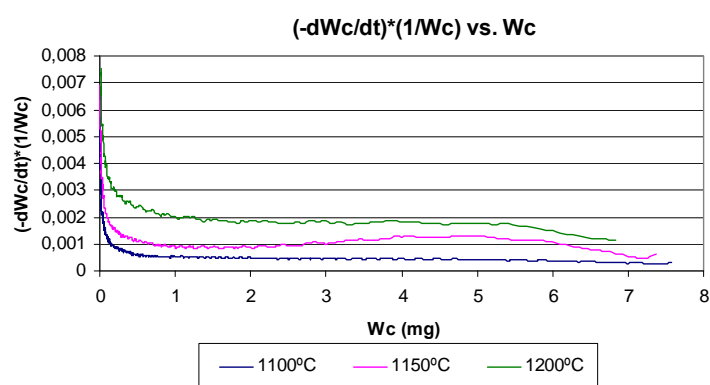


Figura 25. Velocidad de consumo de carbono en función del peso del carbono en el lecho para distintas temperaturas de reacción. Hollín atmósfera N_2

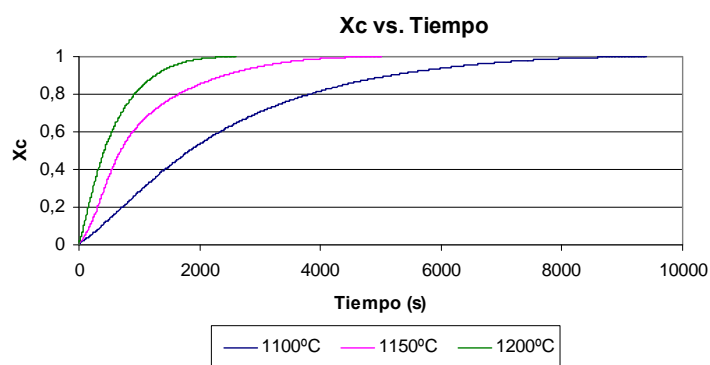


Figura 26. Conversión de carbono a lo largo del tiempo para distintas temperaturas de reacción. Hollín atmósfera de N_2

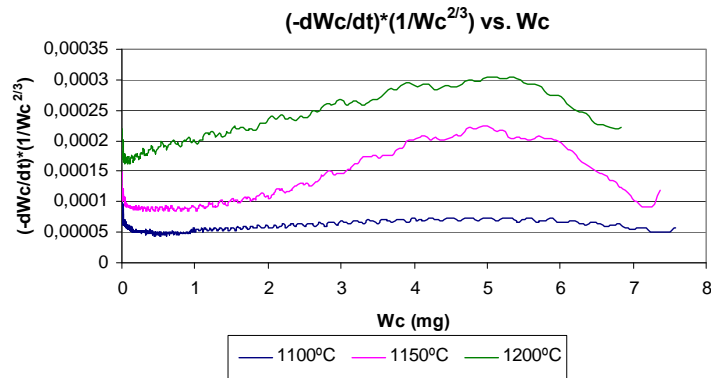


Figura 27. $(-dW_c/dt) \cdot (1/W_c^{2/3})$ vs. W_c para distintas temperaturas. Hollín atmósfera de N_2

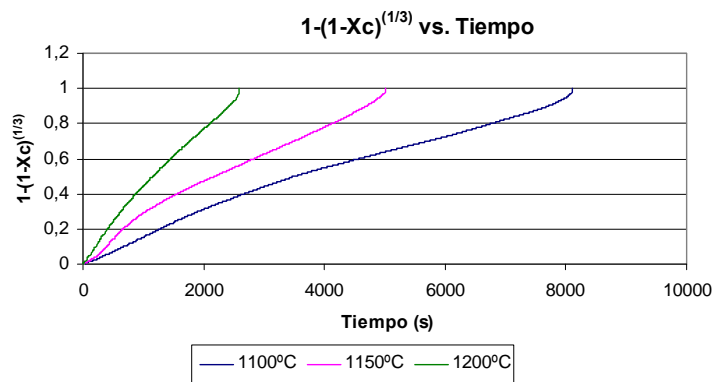


Figura 28. Representación de $1-(1-X_c)^{1/3}$ frente al tiempo para distintas temperaturas. Hollín atmósfera de N_2

En la Figura 25. se aprecia como esta velocidad aumenta cuando aumenta la temperatura de reacción. Este aumento de la velocidad se traduce, en la Figura 26. en un menor tiempo de conversión de carbono para las temperaturas más elevadas.

En la Figura 27. se representa $\frac{-dW_c}{dt} \frac{1}{W_c^{2/3}}$ frente al peso de carbono que queda en el reactor donde se puede apreciar que no existen tramos verdaderamente constantes, por lo que en la Figura 28. , donde se representan para las distintas temperaturas $1-(1-X_c)^{1/3}$ frente al tiempo se toman los valores comprendidos entre un 25 y un 80 % de conversión de carbono.

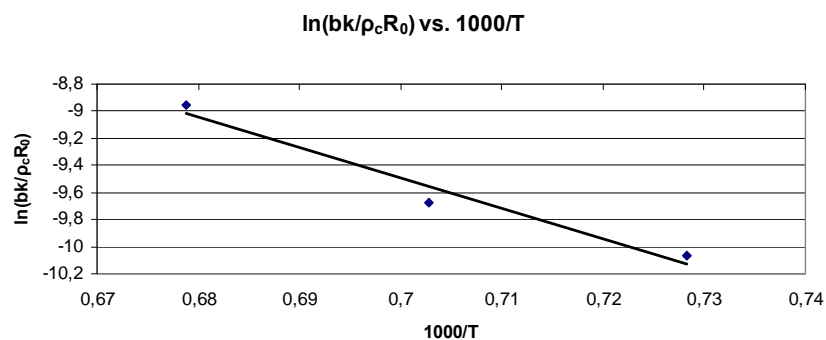
La Tabla 10 muestra la evolución de τ en función de la temperatura de reacción.

Tabla 10. Evolución de τ en función de la temperatura. Hollín Printex-U

Temperatura °C	Ajuste	Regresión	Pendiente (s ⁻¹)	τ (s)
1100	0,10477+0,000107931x	0,9989	0,00010793	9265
1150	0,15633+0,000156313x	0,99949	0,00015631	6397
1200	0,13455+0,000316181x	0,99911	3,1618E-04	3163

Se puede apreciar como el tiempo de conversión completa se reduce un tercio con respecto al valor para 1100°C cada vez que la temperatura de reacción se incrementa en 50°C.

Una vez se cuenta con los valores de τ para las distintas temperaturas, y sabiendo que $\frac{bk}{\rho_c R_0} = \frac{1}{\tau C_{Ag}^n}$, con $n=0,49$ y $C_{Ag}=75\%$, en la Figura 29. se representan $\ln \frac{bk}{\rho_c R_0}$ frente a $1000/T$

Figura 29. $\ln(bk/\rho_c R_0)$ frente a $1000/T$ para hallar la energía de activación. Hollín atmósfera N_2

De la pendiente de esta gráfica se obtiene que $\frac{E_a}{R} = 22,346K$ por lo que para esta reacción se tiene una energía de activación de 185 kJ/mol.

5.5. RESULTADOS DE LA INTERACCIÓN DE CO_2 CON HOLLÍN FORMADO EN ATMÓSFERA DE CO_2

Los experimentos de reactividad de CO_2 con el hollín formado en atmósfera de CO_2 tienen como finalidad conocer los parámetros de esta reacción con el objeto de compararlos con los resultados obtenidos con el hollín generado en atmósfera de nitrógeno y conocer así la influencia de una atmósfera inerte frente a una atmósfera de oxidación.

5.5.1. Determinación del orden de reacción

En primer lugar se realiza una tanda de experimentos a la misma temperatura que será la de formación del hollín, en este caso 1100°C. Las concentraciones de CO₂ son: 0, 25, 50, 75 y 100 % de CO₂.

Como en el caso anterior, los datos de la reacción al 0 % no se han tenido en cuenta.

Las figuras que ayudan a conocer el tiempo de reacción completa para así poder calcular el orden de reacción son las siguientes:

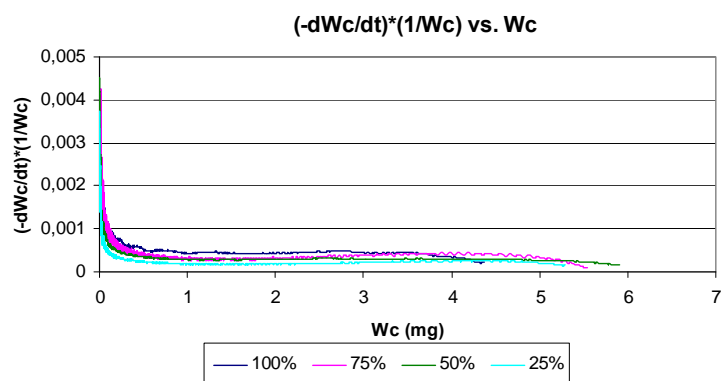


Figura 30. Velocidad de consumo de carbono en función del peso del carbono en el lecho para distintas concentraciones de CO₂. Hollín atmósfera de CO₂

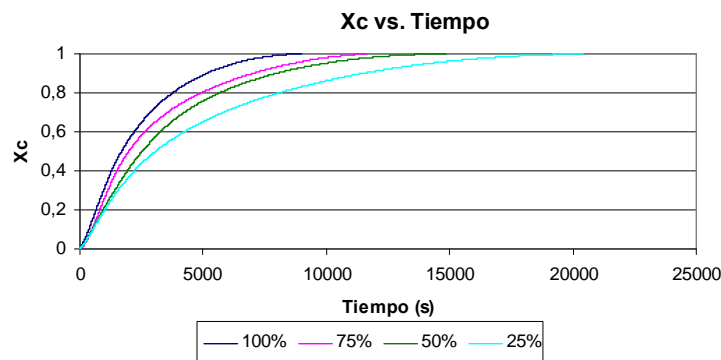


Figura 31. Conversión del carbono en función del tiempo para distintas concentraciones de CO₂. Hollín atmósfera CO₂

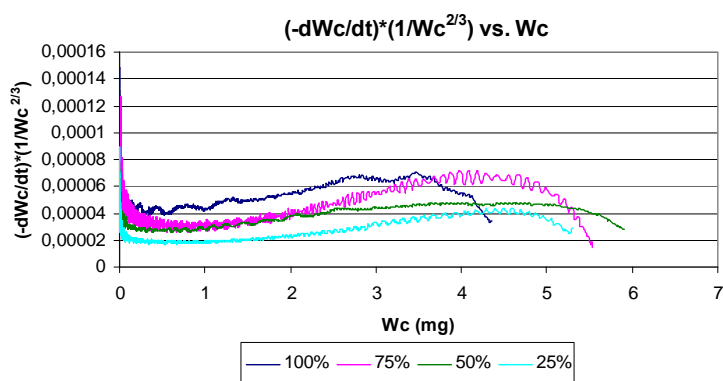


Figura 32. $(-dW_c/dt) \cdot (1/W_c^{2/3})$ vs. W_c para distintas concentraciones de CO_2 . Hollín atmósfera CO_2

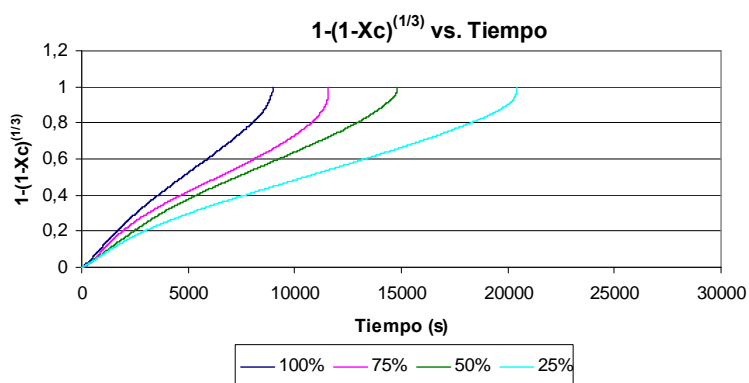


Figura 33. Representación de $1-(1-X_c)^{1/3}$ frente al tiempo para distintas concentraciones de CO_2 . Hollín atmósfera CO_2

La Figura 30. muestra la velocidad de consumo de carbono en función del peso para distintas concentraciones de CO_2 inicial. Una vez alcanzada una velocidad estable para cada caso, una mayor concentración de CO_2 lleva aparejada una mayor velocidad de consumo del carbono del hollín, en este caso no hay grandes diferencias entre las distintas concentraciones.

En la Figura 31. se representa la conversión de carbono a lo largo del tiempo para distintas concentraciones de CO_2 . Se observa como la curva en el caso de 75 % y 50 % de concentración a la entrada de CO_2 es casi idéntica, aumentando el tiempo de reacción en el caso del 50 %.

La Figura 32. muestra zonas estables para la concentración de 50 % de CO_2 , en el resto de los casos, en la Figura 33. que muestra la representación de $1-(1-X_c)^{1/3}$ frente al tiempo para distintas concentraciones de CO_2 , se tomarán los datos de conversión entre el 25 y el 80 % para calcular el tiempo de conversión completa.

En la gráfica se observa que cuanto menor es la concentración de CO_2 menor es la pendiente, por lo tanto la reacción es más lenta.

En la Tabla 11 se muestra la evolución de τ en función de la concentración de CO_2 .

Tabla 11. Evolución de τ en función de la concentración de CO_2 . Hollín atmósfera CO_2

CO_2 %	Ajuste	Regresión	Pendiente (s^{-1})	τ (s)
100	$0,05006+0,0000940877x$	0,99446	$9,40877\text{E}-05$	10628
75	$0,08641+0,0000642028x$	0,99568	$6,42028\text{E}-05$	15576
50	$0,11779+0,0000522614x$	0,9994	$5,22614\text{E}-05$	19135
25	$0,11468+0,0000368673x$	0,9995	$3,68673\text{E}-05$	27124

Como se puede apreciar, el tiempo para la conversión completa aumenta al disminuir la concentración de CO_2 introducida en el reactor, lo que indica que la concentración de CO_2 favorece la interacción del hollín formado en atmósfera de CO_2 con el mismo.

Para conocer el orden de reacción entre el CO_2 y el hollín formado en atmósfera de N_2 a la temperatura de formación del hollín, 1100°C , en la Figura 34. se representa logaritmo de $1/\tau$ frente al logaritmo la concentración de CO_2 .

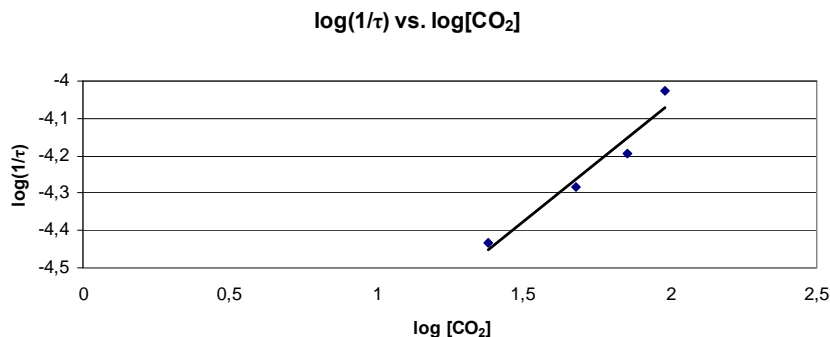


Figura 34. $\log(1/\tau)$ frente $\log[\text{CO}_2]$ para obtener el orden de reacción. Hollín atmósfera CO_2

La representación se ajusta con una regresión de 0,9477 a una recta de pendiente 0,6343, que se considera como orden de reacción respecto al CO_2 a una temperatura de 1100°C . Con el valor del orden n , puede estimarse un valor de la constante cinética. Al representar los valores de $1/\tau$ recogidos en la Tabla 11 frente a su correspondiente valor de concentración, expresada en mol/m^3 y elevada a n , se obtiene la representación mostrada en la Figura 35.

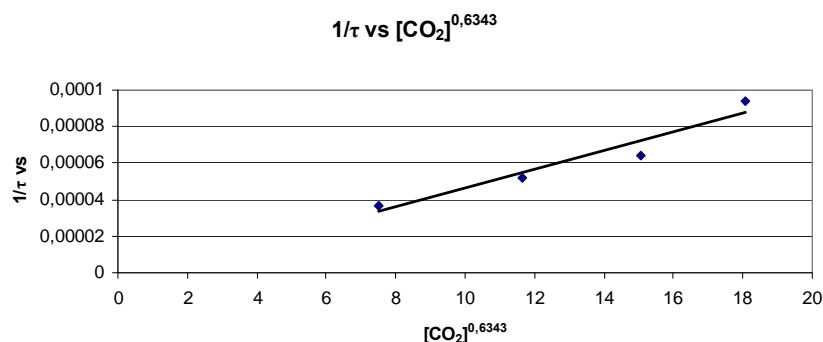


Figura 35. Determinación de la constante cinética de la reacción de CO_2 con hollín formado en atmósfera de CO_2 a $1100^\circ C$

A partir de la pendiente de esta gráfica se obtiene que:

$$\frac{bk_s}{\rho_c R_0} = 5,14237 \cdot 10^{-6} \frac{m^{1,89}}{s \cdot mol CO_2^{0,63}}$$

5.5.2. Determinación de la energía de activación

La energía de activación es el parámetro que nos indica la influencia de la temperatura en la reacción de hollín con CO_2 . Para calcularla se realizan experimentos manteniendo constante la concentración de CO_2 a la entrada (75 %), y se varía la temperatura de reacción, en este caso 1100, 1150 y $1200^\circ C$.

Al igual que se ha realizado en el resto de apartados de este capítulo, a continuación se muestran las gráficas que permitirán obtener los tiempos de conversión completa para las distintas temperaturas de trabajo:

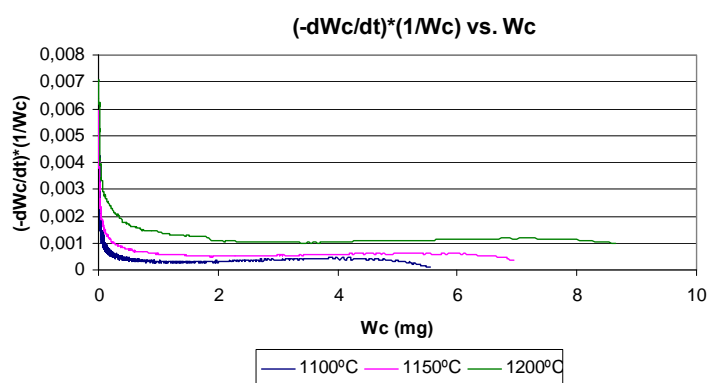


Figura 36. Velocidad de consumo de carbono en función del peso del carbono en el lecho para distintas temperaturas de reacción. Hollín atmósfera CO_2

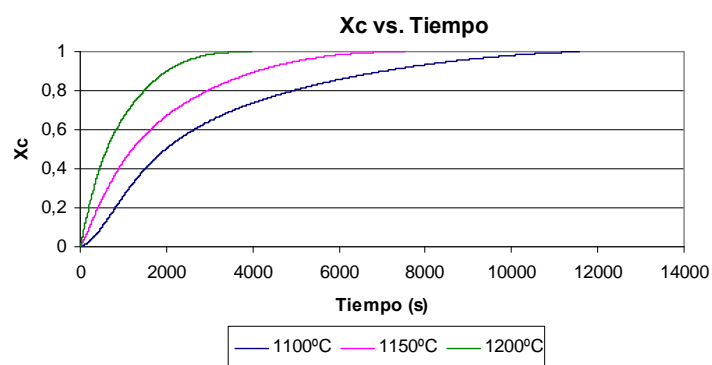


Figura 37. Conversión de carbono a lo largo del tiempo para distintas temperaturas de reacción. Hollín atmósfera de CO_2

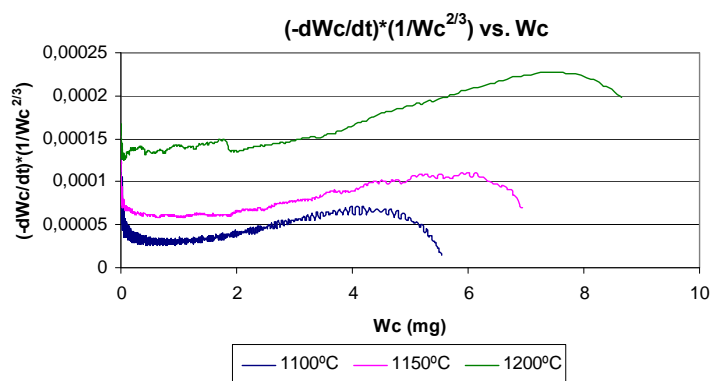


Figura 38. $(-dW_c/dt) \cdot (1/W_c^{2/3})$ vs. W_c para distintas temperaturas. Hollín atmósfera de CO_2

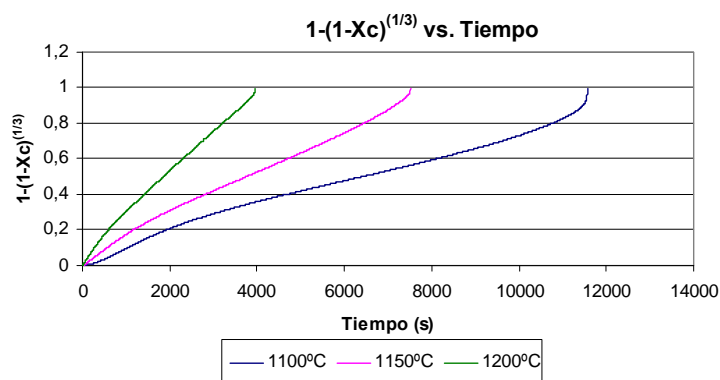


Figura 39. Representación de $1 - (1 - X_c)^{1/3}$ frente al tiempo para distintas temperaturas. Hollín atmósfera de CO_2

La velocidad de consumo de carbono con respecto al peso del carbono que permanece en el lecho para cada una de las temperaturas de reacción se muestra en la Figura 36. Se observa como la velocidad de consumo aumenta al aumentar la temperatura de reacción.

En la Figura 37. se aprecia cómo el tiempo de conversión se reduce significativamente al aumentar la temperatura de reacción.

La Figura 38. representa $\frac{-dW_c}{dt} \frac{1}{W_c^{2/3}}$ frente al peso de carbono que queda en el reactor. En la Figura 39. se toman valores de conversión entre 25 y 80 % para calcular los tiempos de conversión total a las distintas temperaturas de reacción.

La Tabla 12 muestra la evolución de τ en función de la temperatura de reacción.

Tabla 12. Evolución de τ en función de la temperatura. Hollín atmósfera CO_2

Temperatura °C	Ajuste	Regresión	Pendiente (s^{-1})	τ (s)
1100	$0,08641+0,0000642028x$	0,99568	$6,42028\text{E-}05$	15576
1150	$0,09274+0,000108431x$	0,99973	0,000108431	9222
1200	$0,08314+0,000223358x$	0,99978	$2,2358\text{E-}04$	4473

Se puede apreciar como el tiempo de conversión completa se reduce un tercio con respecto al valor para 1100°C cada vez que la temperatura de reacción se incrementa en 50°C.

Una vez se cuenta con los valores de τ para las distintas temperaturas, y sabiendo que $\frac{bk}{\rho_c R_0} = \frac{1}{\tau C_{Ag}^n}$, con $n=0,63$ y $C_{Ag}=75\%$, en la Figura 40. se representan $\ln \frac{bk}{\rho_c R_0}$ frente a $1000/T$

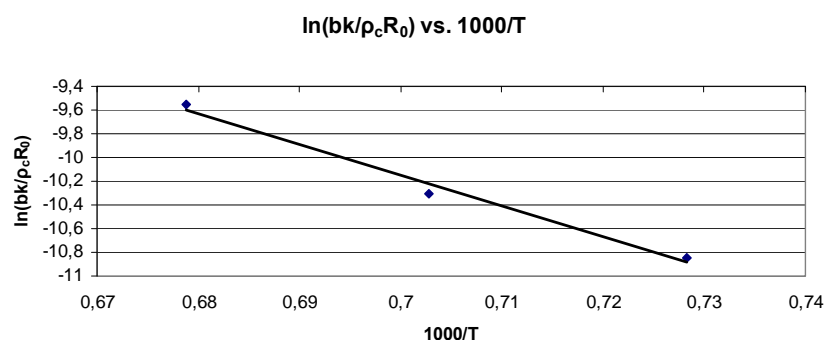


Figura 40. $\ln(bk/\rho_c R_0)$ frente a $1000/T$ para hallar la energía de activación. Hollín atmósfera CO_2

De la pendiente de esta gráfica se obtiene que $\frac{E_a}{R} = 26,072K$ por lo que para esta reacción se tiene una energía de activación de 216 kJ/mol.

6. COMPARACIÓN DE LA REACTIVIDAD DE LOS TRES TIPOS DE HOLLÍN

Una vez conocidos los resultados obtenidos para cada tipo de hollín analizado, así como las propiedades de cada uno de ellos, se pasa a comparar estos datos.

En la Tabla 13 se recogen los distintos valores del tiempo de conversión total obtenidos para cada tipo de hollín.

Tabla 13. τ para cada experimento

Tipo de hollín	Temperatura	Concentración de CO ₂	τ (s)
Printex-U	1000°C	25 %	17896
		50 %	11915
		75 %	9265
		100 %	8396
	1050°C	75 %	4754
	1100°C	75 %	2395
Hollín de etileno formado en atmósfera de nitrógeno	1100°C	25 %	19972
		50 %	12014
		75 %	11503
		100 %	9931
	1150°C	75 %	6397
Hollín de etileno formado en atmósfera de CO ₂	1100°C	75 %	3163
		25 %	27124
		50 %	19135
		75 %	15576
		100 %	10628
	1150°C	75 %	9222
	1200°C	75 %	4473

Al comparar los tiempos de conversión completa de los experimentos llevados a cabo en las mismas condiciones para los tres tipos de hollín, (concentración inicial de CO₂ del 75 % y temperatura de reacción de 1100°C), se observa como este tiempo es menor para el Printex-U. Dentro de los hollines formados en el laboratorio, el creado en atmósfera de nitrógeno tiene un tiempo de conversión total menor que el hollín creado en atmósfera de CO₂ para todos los experimentos. Para un mismo tipo de hollín, un aumento en la temperatura o en la concentración de CO₂ hace que τ disminuya.

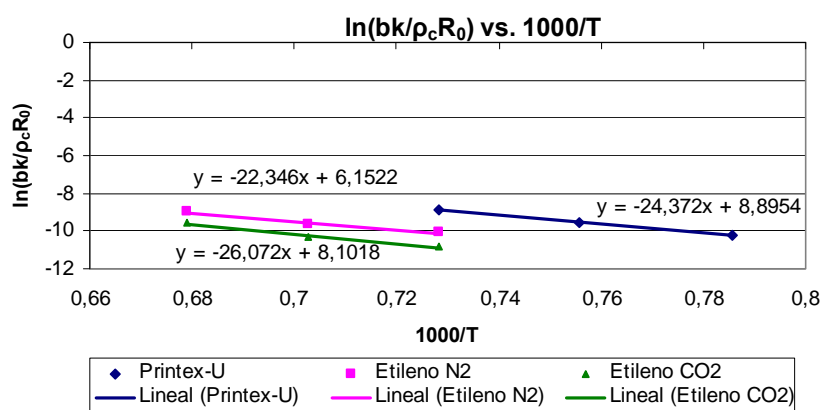
En la Tabla 14 se recogen los órdenes de reacción y la energía de activación para cada uno de los hollines analizados.

Tabla 14. Resultados del orden de reacción y energía de activación de los distintos tipos de hollín

Tipo de hollín	n	Ea (kJ/mol)
Printex-U	0,56	202
Etileno atmósfera N ₂	0,49	185
Etileno atmósfera CO ₂	0,63	216

El orden de reacción se sitúa en todos los casos en un valor próximo a 0,5. La energía de activación se encuentra próxima a 200 kJ/mol para todos los hollines estudiados.

En la Figura 41. se compara la evolución del $\ln(bk/\rho_c R_0)$ frente a $1000/T$.

Figura 41. Comparación de la evolución del $\ln(bk/\rho_c R_0)$ con $1000/T$ para los distintos tipos de hollín

Para el mismo valor de $1000/T$, que corresponde a una temperatura de 1100°C, se observa como el $\ln(bk/\rho_c R_0)$ es mayor para el Printex-U, seguido del hollín formado en atmósfera de nitrógeno y por último del hollín formado en atmósfera de CO₂. Este dato nos indica la mayor reactividad del Printex-U frente a los hollines formados en el laboratorio. Para un mismo tipo de hollín, la reactividad aumenta al aumentar la temperatura de reacción.

7. CONCLUSIONES

Se ha llevado a cabo el estudio experimental de la reactividad de distintos tipos de hollín con CO₂. Los distintos tipos de hollín han sido caracterizados por diferentes técnicas: análisis elemental, análisis de la superficie específica BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) con N₂ a 77 K, SEM (Microscopía electrónica de barrido), TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión), y espectroscopía RAMAN. Posteriormente, con estos hollines se han realizado estudios de reactividad con CO₂.

Las conclusiones más relevantes obtenidas en este trabajo son las siguientes:

- De las diferentes técnicas de caracterización empleadas se han observado las siguientes características comunes en todos los hollines:
 - Mediante el análisis elemental se ha visto que los hollines están formados principalmente por carbono (> 90 % en peso) y por pequeñas cantidades de hidrógeno (< 5 % en peso).
 - Los valores de superficie específica BET son significativamente bajos (10-90 m²/g), siendo el valor mucho más alto para el hollín comercial (Printex-U). Estos valores indican que se trata de un material no poroso al que se puede aplicar el Modelo de Núcleo Decreciente.
 - Las técnicas de microscopía electrónica (SEM y TEM) han permitido observar la morfología del hollín, apreciándose que está formado por cadenas de partículas esféricas que se unen formando agregados de gran tamaño. Dichas partículas están formadas por capas de grafito. Además, a partir de las imágenes TEM se ha podido obtener un tamaño promedio de las partículas. El diámetro de partícula oscila entre 40 y 130 nm.
 - Con la técnica de espectroscopía RAMAN se ha determinado el grado de ordenamiento (I_G/I_D) del material obteniendo valores entre 0,63 y 1,04.
- En el estudio de la influencia de la procedencia y condiciones de formación en la reactividad del hollín con CO₂ se observa:

- El hollín de origen comercial (Printex-U) tiene una mayor reactividad que los hollines formados a escala de laboratorio y posteriormente purificados. Esta mayor reactividad es debida a un mayor contenido en hidrógeno, una mayor superficie específica y a una estructura menos ordenada, tal y como se ha observado mediante las diferentes técnicas de caracterización empleadas.
- El hollín de etileno formado en atmósfera de nitrógeno tiene una mayor reactividad que aquel formado en atmósfera de dióxido de carbono. Este resultado se sustenta en un menor porcentaje de carbono y una mayor superficie específica en el caso del hollín formado en atmósfera de nitrógeno.
 - En el estudio de la reactividad del hollín con CO_2 :
 - La reactividad aumenta al aumentar la temperatura de reacción.
 - Un aumento en la concentración de CO_2 en el reactor conlleva un incremento en la reactividad del hollín para todos los casos.
 - Se han obtenido los parámetros cinéticos: orden de reacción y energía de activación.

8. LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN FUTURAS

Una vez analizada la reactividad de distintos tipos de hollín con CO₂ y conocida la influencia que sobre dicha reactividad tienen tanto las condiciones de formación de hollín como la concentración de CO₂ que entra al reactor y la temperatura de trabajo, se proponen las siguientes líneas de investigación:

- Realización de experimentos en un reactor gravimétrico que posibilite la determinación del peso de hollín que permanece en el reactor y la minimización del error en la determinación.
- Estudio de la influencia de otros tipos de contaminantes gaseosos (NO) en la reactividad.
- Implementación de un sistema que permita la recirculación de los gases de salida del reactor con el propósito de generar una cámara cerrada y estudiar la reactividad del hollín en este caso.
- Realización de estudios de reactividad del hollín con CO₂ en el mismo reactor de formación para conocer la capacidad de eliminación del hollín en el punto en el que se genera mediante aumento de la temperatura en el mismo.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **Setiabudi A., Makkee M., Moulijn J.A.**, The role of NO₂ and O₂ in the accelerated combustion of soot in diesel exhaust gases, *Applied Catalysis B: Environmental*, 50, 185–194, 2004.
- [2] **Vander Wal R. L., Yezerets A., Currier N. W., Kim D., Wang C.**, HRTEM Study of diesel soot collected from diesel particulate filters, *Carbon*, 45, 70-77, 2007.
- [3] **Stanmore B.R., Brihac J.F., Gilot P.**, The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models, *Carbon*, 39, 2247-2268, 2001.
- [4] **Weia C.-F., Larsonb S.M., Pattena K.O., Wuebbles D.J.**, Modeling of ozone reactions on aircraft-related soot in the upper troposphere and lower stratosphere, *Atmospheric Environment*, 35, 6167–6180, 2001.
- [5] **Matschulat D., Prestel H., Haider F., Niessner R., Knopp D.**, Immunization with soot from a non-combustion process provokes formation of antibodies against polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal of Immunological Methods*, 310, 159–170, 2006.
- [6] **Antuscha S., Dienwiebelb M., Noldc E., Albersd P., Spichera U., Schergeb M.**, On the tribochemical action of engine soot, *Wear*, 269, 1-12, 2010.
- [7] **Ruiz M.P., Callejas A., Millera A., Alzueta M.U., Bilbao R.**, Soot formation from C₂H₂ and C₂H₄ pyrolysis at different temperatures, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 79, 244-251, 2006.
- [8] **Frenklach, M., Wang, H.**, Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models, *Ed Bockhorn, H.*, 162–190, 1994.
- [9] **D’Anna A., Sirignano M.**, A model of particle nucleation in premixed ethylene flames, *Combustion and Flame*, doi 10.1016/j.combustflame.2010.04.019, 2010.
- [10] **Ahmed I. Herzog M.**, Characteristics of cardboard and paper gasification with CO₂, *Applied Energy*, 86, 2626–2634, 2009.
- [11] **Ollero P., Fortea D.**, The CO₂ gasification kinetics of olive residue, *Biomass and Bioenergy*, 24, 151 – 161, 2003.

- [12] **Tancredi N., Cordero T., Rodriguez-Mirasol J.**, CO₂ gasification of eucalyptus wood chars *Fuel*, 75, 1505-1508, 1996.
- [13] **Liu H., Li K.**, Effect of pyrolysis time on the gasification reactivity of char with CO₂ at elevated temperatures, *Fuel*, 83, 1055–1061, 2004.
- [14] **Liu H., Li K.**, Kinetics of CO₂/Char gasification at elevated temperatures Part I: Experimental results, *Fuel Processing Technology*, 87, 775–781, 2006.
- [15] **Ye D. P., Agnew J.B.**, Gasification of a South Australian low-rank coal with carbon dioxide and steam: kinetics and reactivity studies, *Fuel*, 77, 1209-1219, 1998.
- [16] **Molina A., Mondragón F.**, Reactivity of coal gasification with steam and CO₂, *Fuel*, 77, 1831–1839, 1998.
- [17] **Fan W., Lin Z., Li Y., Kuang J.**, Experimental Study of the Effects of CO₂ on the Noncatalytic Reduction Reaction of NO by Carbonaceous Materials, *Energy and Fuels*, 23, 2429-2436, 2009.
- [18] **Koenig P.C., Squires R. G., Laurendeau N. M.** Evidence for two-site model of char gasification by carbon dioxide, *Carbon*, 23, 531-536, 1985.
- [19] <http://rsb.info.nih.gov/nih-image>
- [20] **Cheng H., Reiser D., Dean S.**, On the mechanism and energetics of Boudouard reaction at FeO(1 0 0) surface: $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$, *Catalysis Today*, 50, 577-588, 1999.
- [21] **Levenspiel O.**, Ingeniería de las reacciones químicas, *Ed Reverté S.A.* 2ª ed., 2002.
- [22] **Walker P.L., Taylor R.L., Ranish J.M.**, An update on the carbon-oxygen reaction, *Carbon*, 29, 411-421, 1991.
- [23] **Gilot P., Bonnefoy F, Prado G.**, Determination of kinetic data for soot oxidation. Modelling of competition between oxygen diffusion and reaction during thermogravimetric analysis, *Combustion and flame*, 95, 87-100, 1993.
- [24] **Li C.E., Brown T.C.**, Carbon oxidation kinetics from evolved carbon oxide analysis during temperature-programmed oxidation, *Carbon*, 39, 725-732, 2001.
- [25] **Servicios técnicos de investigación, Universidad de Alicante**, http://cervantes.cpd.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/rayosx/analisis_elemental.html

- [26] **Lombardi B., Dapino M.A.**, Aproximación al valor de superficie específica de minerales y óxidos por un método manual y simple, *Información tecnológica*, 13, 9-34, 2002.
- [27] **Callister W.D.**, Introducción a la ciencia y tecnología de los materiales, *Ed Reverté S.A.* 1ª ed, 2007.
- [28] **Skoog D.A., Leary J.**, Análisis instrumental, *Ed McGraw-Hill*, 4ª ed, 1993.

